

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS

QD

1

A716

ser. 13

v. 5

JULY-DEC.

1960

PER

TREIZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET G. CHAUDRON

TOME 5 *II*
(DEUXIÈME SEMESTRE)

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

JULY - AUG.

SOMMAIRE des Nos 7-8 — JUILLET-AOUT 1960

Contribution à l'étude des polymères des lactames (D et L) de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque obtenus en partant du limonène et de la carvone, par Mlle HAM Poksoon.	765
Quelques propriétés des carbones graphitables et non graphitables, par Nicole PLATZER-RIDEAU.	805
Contribution à l'étude des amines et aminoacides acétyléniques, par Martin OLOMUCKI	845
Sur la constitution de quelques oxydes métalliques hydratés (Thermogravimétrie et Spectrographie infra-rouge), par Christiane CABANNES-OTT	905
Stéréochimie des transpositions bornylique et fenchylique dans la série du pinène, par Nedumparambil A. ABRAHAM	961

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL (1960)

FRANCE ET COMMUNAUTÉ FRANÇAISE **65 NF**

Règlement par chèque bancaire, chèque postal (Compte n° 599, Paris) ou mandat.

BELGIQUE ET LUXEMBOURG **900 fr. belges.**

AUTRES PAYS **18 \$ U.S.A.**

Prix également payables dans les autres monnaies, au cours des règlements commerciaux du jour du paiement.

Règlement par l'une des voies suivantes

- a) Chèque sur Paris d'une banque officielle,
- b) Virement par banque sur compte étranger,
- c) Mandat international.

Changement d'adresse : **0,50 NF**

ADMINISTRATION ET PUBLICITÉ :

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie},
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS (VI^e)

Tél. : Danton 56-11 et Odéon 70-81

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit d'une thèse (maximum : 300 exemplaires). En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES POLYMÈRES DES LACTAMES (D ET L) DE L'ACIDE ϵ -AMINO- β -ISOPROPYLHEPTANOÏQUE OBTENUS EN PARTANT DU LIMONÈNE ET DE LA CARVONE (*)

Par Mlle HAM POKSOON

INTRODUCTION

Comme on le verra plus loin dans la partie historique de cet exposé, différents chercheurs ont longuement discuté de la polymérisabilité des caprolactames substitués avec les groupes alkyl et aryl et du mécanisme de leur polymérisation; des avis opposés ont été émis à cet égard; mais il semble que les dernières recherches faites par H. K. Hall (¹⁸) (**) aient permis de conclure à la polymérisabilité des caprolactames substitués et élucidé le mécanisme correspondant.

M. le Professeur G. Dupont, avant la conclusion des études dont il vient d'être question, avait pensé que, ce que l'on trouverait en matière de polymérisabilité des caprolactames substitués avec les groupes alkyl et aryl devrait s'appliquer au lactame de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque, dont la polymérisabilité n'avait pas encore été étudiée; il nous a demandé de vérifier cette idée; c'est là l'objet du travail que nous présentons actuellement.

Pour faire ce travail, M. le Professeur Dupont nous a d'abord chargé d'étudier la préparation de notre lactame à partir du limonène et de la

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de docteur de l'Université et soutenue le 19 janvier 1960 devant la Commission d'examen.

(**) Voir réf. 18.

carvone et nous a demandé de porter notre attention sur les produits intermédiaires.

Nous avons donc hydrogéné du limonène dextrogyre en présence de nickel de Raney comme catalyseur, en vue d'obtenir du carvomenthène (rdt : environ 80 p. 100) ; ensuite le carvomenthène obtenu a été oxydé par oxydation performique, puis isomérisé ; nous avons ainsi obtenu d'abord un produit, qui serait vraisemblablement un mélange de l'époxyde et du glycol du carvomenthène et ensuite de la carvomenthone dextrogyre.

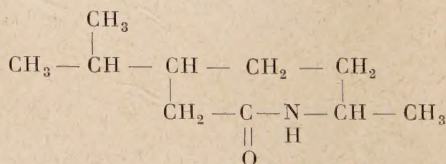
D'autre part, nous avons obtenu avec un rendement théorique la carvomenthone lévogyre par hydrogénation de la carvone dextrogyre en présence de charbon platiné.

Ces deux carvomenthones ont été transformées en oximes avec un rendement moyen d'environ 60-70 p. 100.

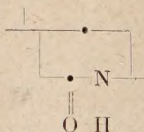
Enfin, nous avons pu obtenir les deux lactames dextrogyre et lévogyre par la transposition de Beckmann et avons essayé de mettre en évidence leur structure, en préparant l'acide aminé correspondant.

Nous avons repris ces deux lactames pour les polymériser en présence de différents catalyseurs (H_2O , acide amino-11 undécanoïque, N-benzoyl γ -pyrrolidone, sodium et lithium) et étudié le comportement par l'action de la chaleur sous azote ou sous vide dans un tube scellé. La polymérisation de notre lactame ne nous a généralement pas conduit à un produit très polymérisé donnant une assez forte viscosité ; les meilleurs résultats à cet égard ont été obtenus avec le sodium et le lithium. Ces catalyseurs nous ont permis d'atteindre une viscosité réduite d'environ 0,1, les polymères correspondants ayant un poids moléculaire d'environ 2 600-2 800.

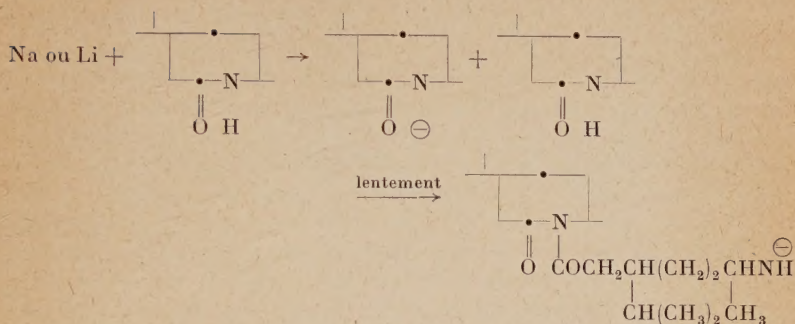
Le mécanisme que nous proposons selon Hall⁽¹⁸⁾ pour la polymérisation de nos lactames est indiqué dans ce qui suit. Rappelons d'abord que la formule primitive complète de ces lactames est :



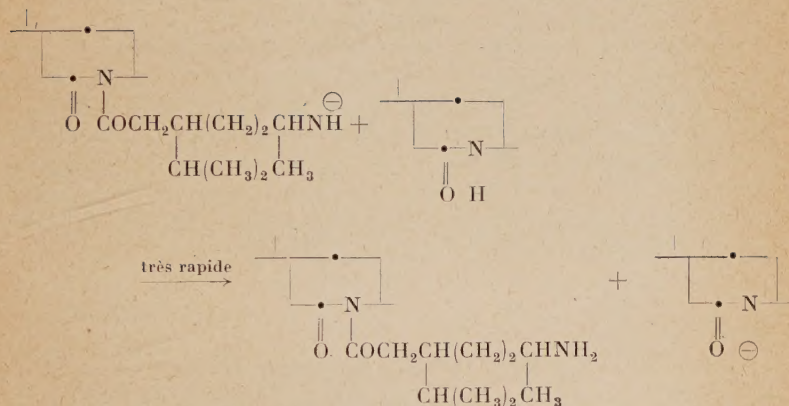
Dans ce qui suit nous les représentons de manière abrégée sous la forme :



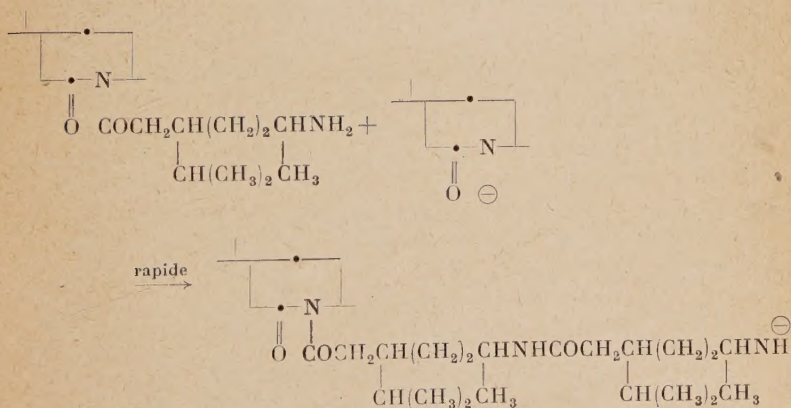
1-a



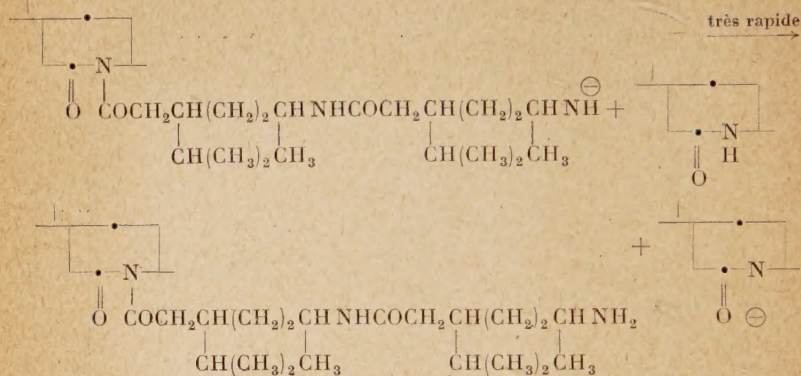
1-b



2-a



2-b



Par ailleurs, il s'est trouvé qu'au cours de ces préparations, nous avons obtenu en oxydant du carvomenthène un glycol qui n'avait pas encore été étudié : l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol cis dextrogyre.

Nous avons été amenée ainsi à comparer ce glycol cis et les glycols isomères trans dextrogyres (hydroxy-1 isocarvomenthol et hydroxy-1-néocarvomenthol) qui avaient déjà été décrits.

Ces études sur les glycols font dans les pages qui suivent l'objet du chapitre premier, § A.3 de la partie expérimentale.

PARTIE THÉORIQUE

Polymérisation.

Historique des polyamides. — Le mot de polymère a été introduit dans la chimie organique pour la première fois par Berzélius en 1833 ⁽¹⁾; plus tard en 1847, Berzélius a fait paraître une publication concernant un polyester acyclique : le tartrate de glycérile.

En 1863, Husemann ⁽²⁾ a préparé pour la première fois un dimère cyclique, dimère de $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ obtenu en le distillant. Ce corps $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ avait été préparé par réaction du sulfite de sodium sur le bromure d'éthylène.

⁽¹⁾ BERZÉLIUS, *Jahresber.*, 1833, **12**, 64.

⁽²⁾ A. HUSEMANN, *Ann. Chem.*, 1863, **126**, 280.

⁽³⁾ H. SCHIFF, *Ber.*, 1882, **15**, 2588.

⁽⁴⁾ A. KLEPL, *J. Prakt. Chem.*, 1882 (2), **25**, 525 ; *ibid.*, 1883, **28**, 193.

En 1882, Schiff ⁽³⁾ et Klepl ⁽⁴⁾ ont trouvé un polymère, isomère des polysalicylides, en partant de l'acide *m*- et *p*-hydroxybenzoïque. En 1883, Piutti ⁽⁵⁾, en travaillant au laboratoire de Schiff, a obtenu un polymère analogue en partant du méta amino-acide benzoïque; ce polymère serait vraisemblablement la première polyamide synthétique obtenue.

Gabriel et Maas ⁽⁶⁾, Manasse et Braun ⁽⁷⁾ en 1899, 1902 et en 1904, ont étudié la structure de cyclisation de l' ω -amino-acide carbonique; ils ont, d'autre part, fait la synthèse de l' ϵ -amino-acide caproïque, en chauffant ce dernier à une température environ 20-30 p. 100 plus élevée que le point de fusion de cette substance, ils l'ont transformée en un caprolactame cyclisé à sept branches. Au cours de ces expériences, ils ont obtenu en même temps une masse très visqueuse, gélatineuse et pas très pure; l'analyse a montré que cette masse est un isomère du lactame à sept branches, c'est-à-dire un produit polymère du caprolactame. Ce produit est devenu aujourd'hui un matériau très important de l'industrie des fibres « le perlon ».

25 ans après, en 1929, au laboratoire de Du Pont à Wilmington, Carothers ⁽⁸⁾ a attiré l'attention des chimistes en publiant ses recherches sur la condensation, la cyclisation et les produits linéaires des molécules géantes, mais il n'a pas cherché à ce moment l'utilisation industrielle de ces produits.

Vers 1930, un grand nombre de recherches théoriques et techniques sur les polymères ont été provoquées rapidement par les applications possibles des hauts polymères synthétiques et par les réalisations industrielles.

Polymérisation du limonène et des lactames. — Comme notre lactame vient du limonène, il n'est pas sans intérêt de dire quelques mots de la polymérisation du limonène avant de parler de notre lactame.

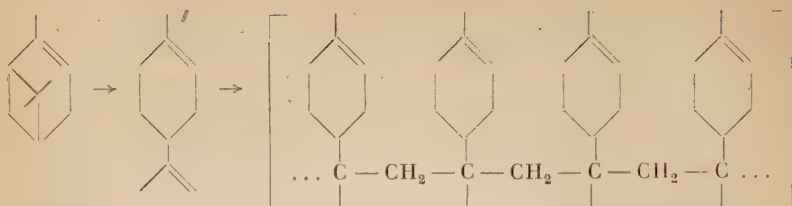
En partant de l' α -pinène, on sait que l'on obtient de nouvelles résines polyterpéniques, en présence d'un catalyseur comme le chlorure d'aluminium: il se produit vraisemblablement d'abord une isomérisation de l' α -pinène en limonène, puis une polymérisation du limonène:

⁽³⁾ A. PIUTTI, *Ber.*, 1883, **16**, 1319.

⁽⁶⁾ GABRIEL et MAAS, *Ber.*, 1907, **40**, 1834.

⁽⁷⁾ MANASSE et BRAUN, *Ber.*, 1902, **35**, 1367.

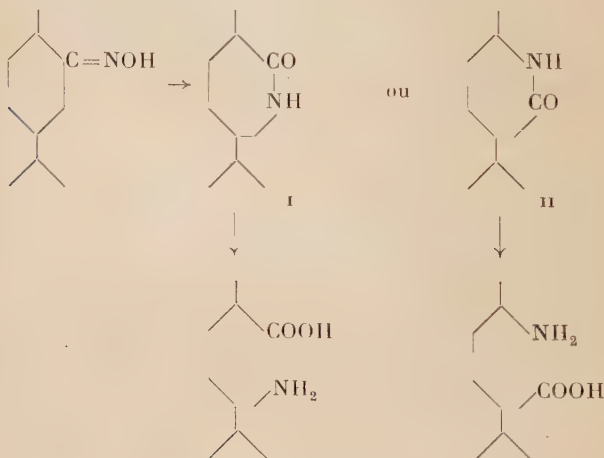
⁽⁸⁾ CAROTHERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2548.



Le poids moléculaire des polymères du limonène n'est pas très élevé et ne dépasse pas 2 000. Ces polymères sont utilisés pour des applications analogues à celles des résines de coumarons et d'indène ⁽⁹⁾ soit seules, soit en mélange avec des résines polyvinyliques ou des résines alkydes.

La polymérisabilité du limonène nous a conduit à étudier la polymérisation du lactame de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque, lactame obtenu en partant du limonène et de la carvone.

Celui-ci avait été déjà obtenu par Wallach ⁽¹⁰⁾ au cours de la préparation de l'acide amino décyclique à partir de la tétrahydrocarvoxime ($F = 105^\circ$) : en isomérisant, en effet, cette oxime sous l'action d'un mélange d'un volume d'acide acétique et de deux volumes d'acide sulfurique concentré, il a, après recristallisation dans l'éther de pétrole, obtenu un lactame qui fond à 104° :



Ce lactame inactif pouvait correspondre à la structure I ou II, Wallach ⁽³⁶⁾ a déterminé la structure de l'acide décyclique ($F = 202^\circ$) cor-

⁽⁹⁾ G. CHAMPETIER, *Les molécules géantes et leurs applications*, p. 239.

⁽¹⁰⁾ WALLACH, *Ann. Chem.*, 1900, **312**, 203.

⁽³⁶⁾ WALLACH, *Ann. Chem.*, 1902, **323**, 328-329.

respondant, à l'aide de ses dérivés (alcool, cétoalcool, diacide) et a conclu de ses expériences qu'il s'agissait pour le lactame de la structure II.

Notre acide (voir p. 787) obtenu par le lactame ($F = 96^\circ$) et ayant un point de fusion de 214° - 215° semble être le correspondant actif de l'acide inactif de Wallach.

Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -10^4$ montre que l'asymétrie du carbone, qui a émigré, a été conservée dans la transposition de Beckmann; en effet, le pouvoir rotatoire dû au carbone en β est faible; ce résultat n'avait été établi que dans un cas (J. Kenyon et D. P. Young ⁽⁴¹⁾).

Il ne semble pas que depuis 1900 on ait poursuivi notamment dans le domaine de la polymérisation beaucoup d'études sur ce lactame.

Par contre, on a publié de nombreux travaux sur les caprolactames substitués, qui sont par leur structure les produits les plus voisins de notre lactame.

Nous allons dire quelques mots de ceux de ces travaux qui ont porté sur le mécanisme de la polymérisation et le rôle des catalyseurs.

Parmi les recherches récentes, Yumoto ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ a travaillé sur la polymérisabilité des ϵ -caprolactames substitués en une branche ou plusieurs branches avec des groupes alkyls (N-méthyl-2 caprolactame et diméthyl ϵ caprolactame, etc...); ses expériences n'ont permis d'obtenir aucun produit polymérisé, ce que Yumoto a expliqué comme suit : « Pour les dérivés du caprolactame substitué avec des groupes diméthyl, N-méthyl ou méthylol, l'équilibre se déplace trop vers la cyclisation pour donner des molécules de polymères à haute température. Quand des amino-acides, préparés par hydrolyse à partir de ces caprolactames substitués, sont chauffés, ils se transforment en caprolactame. L'interprétation théorique de ce comportement peut être recherché dans des isomérisations ⁽¹³⁾ avec rotation intramoléculaire ».

En 1841, Hoshino ⁽¹⁴⁾ avait déjà publié les résultats de ses expériences sur la menthone isoxime (méthylisopropyl ϵ -caprolactame) qui ne donne pas de polymère. En 1946, Prochazka ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ et en 1948 ⁽¹⁷⁾, G. Champetier ont aussi souligné le même fait.

D'autre part, en 1958 ⁽¹⁸⁾, Hall a indiqué dans ses recherches que les substituants alkyl ou aryl sur des produits cyclisés diminuent tou-

⁽⁴¹⁾ J. KENYON et D. P. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 1941, 263.

⁽¹²⁾ H. YUMOTO, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1234-1239.

⁽¹³⁾ H. YUMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, **31**, 249.

⁽¹⁴⁾ H. YUMOTO, *Presented at the Symposium on the Structural Chemistry of Chem. Soc. Japan*, 1956, October 16.

⁽¹⁵⁾ K. HOSHINO, *J. Chem. Soc. Japan pure Chem. Soc.*, 1942, **63**, 1184.

⁽¹⁶⁾ J. PROCHAZKA, *Chem. Listy*, 1943, **37**, 208; *Chem. Abstracts*, 1946, **40**, 2113.

⁽¹⁷⁾ St. LANDA et J. PROCHAZKA, *Chem. Listy*, 1943, **37**, 158; *Chem. Abstracts*, 1951, **45**, 552.

⁽¹⁸⁾ G. CHAMPETIER et K. AELION, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 683.

⁽¹⁹⁾ H. K. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 6408.

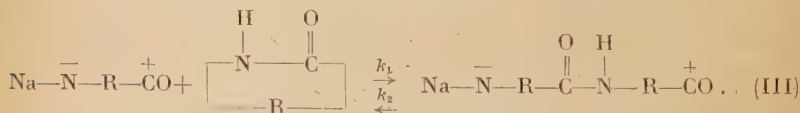
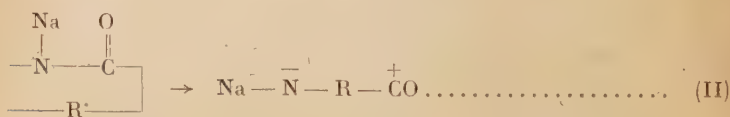
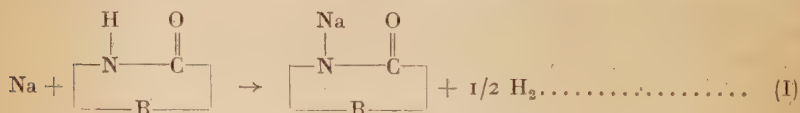
jours leur polymérisabilité, spécialement si les radicaux alkyls ou aryls substitués se trouvent sur l'atome azote du lactame. Il a, d'autre part, remarqué que l'eau et les métaux alcalins sont également possibles comme catalyseurs pour la polymérisation des lactames, substitués ou non, à la température d'environ 200°. Divers auteurs et notamment Hall (18) ont cherché à expliquer le mécanisme correspondant (19) (20).

Le mécanisme proposé par Hall montre pourquoi les lactames où un groupe alkyl est substitué sur un atome azote, ne peuvent pas former de polymères avec les métaux alcalins comme catalyseurs.

En 1955, W. GRIEHL (21) avait déjà découvert un procédé de polymérisation très rapide pour le poly ϵ -caproamide en présence de métaux alcalins ou de leurs sels. Plus tard, O. WICHTERLE et HEIKENS (22) (23) ont proposé une explication du mécanisme de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame avec des sels de métaux alcalins comme catalyseurs.

En 1956, NEY et CROWTHER (24) ont découvert que le N-acyllactame et d'autres produits acylés se polymérisaient très vite en donnant de la poly butyro-4 amide au moyen de l'utilisation de métaux alcalins comme catalyseurs.

En 1958, YUMOTO (25) dont nous avons déjà parlé à propos d'études de polymérisation des caprolactames substitués, a proposé un mécanisme de la polymérisation de l' ϵ -caprolactame non substitué avec des métaux alcalins comme catalyseurs; il a émis l'hypothèse suivante sur le mécanisme de la polymérisation et sur la structure des lactames :



(18) F. WILOTH, *Z. Physic. Chem.*, 1957, **41**, 78.

(20) P. H. HERMANS, *Address at Brooklyn Polytechnic Institute Polymer Symposium 1958, March*.

(21) W. GRIEHL, *Faserforsch, m/Textiltech.*, 1955, **6**, 260; *ibid.*, 1956, **7**, 207.

(22) O. WICHTERLE, *Ibid.*, 1955, **6**, 237.

(23) D. HEIKENS, *Makromolekulars Chem.*, 1956, **48**, 62.

(24) W. O. NEY et M. GROWTHER, *W. O. U. S.*, 1956 Patent 2, 739, 959.

(25) H. YUMOTO et N. OGATA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, **31**, n° 8.

Grâce aux intéressantes découvertes que nous venons de rappeler, notre attention a été attirée sur l'intérêt de recherches sur les possibilités de polymérisation de notre produit; ces découvertes ont mis en lumière que les fonctions azotées sont plus facilement attaquées en employant les excellents catalyseurs que sont les métaux alcalins. Les expériences récentes de Hall ont été plus encourageantes encore, puisqu'il a souligné que la polymérisation catalytique avec des métaux alcalins, même pour les lactames substitués par les groupes alkyls ou d'autres groupes, n'était pas impossible.

Nous avons recherché les possibilités d'emploi de catalyseurs différents; mais nos expériences ne nous ont conduite aux polymères attendus qu'avec les métaux alcalins comme catalyseurs.

Dans les pages qui suivent, on trouvera l'exposé de ces recherches expérimentales dont les résultats sont groupés et discutés dans la conclusion de ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Préparation des lactames de l'acide ε -amino- β -isopropylheptanoïque.

A. — A partir du limonène dextrogyre.

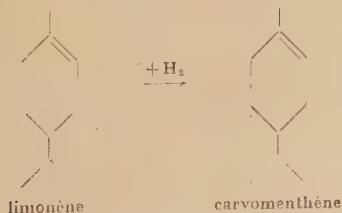
1. DISTILLATION DU LIMONÈNE. — Nous avons distillé du *d*-limonène avec une colonne à plateaux de 1,5 m (pression atmosphérique) :

d-limonène distillé : $C_{10}H_{16} = 136,23$.

$Eb_{760} = 175^{\circ}-175^{\circ}5$; $D_{21}^{21} = 0,8410$; $n_D^{18,5} = 1,4730$; $[\alpha]_{578} = + 126^{\circ}6$.

2. PRÉPARATION DU CARVOMENTHÈNE (34). — Carvomenthène :

$C_{10}H_{18} = 138,24$:



(34) M. G. VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, IV, 15, 282.

136 g de limonène (1 molécule), $[\alpha]_{378} = +126^{\circ}6$ et 15 g de nickel (*) de Raney ont été agités en atmosphère d'hydrogène à la pression normale. Nous avons suivi l'hydrogénation en notant le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps.

L'hydrogénation s'est arrêtée après fixation de 20 litres d'hydrogène, soit de 90 p. 100 du volume moléculaire théorique d'hydrogène qui est de 22,4 litres.

La variation de la vitesse d'hydrogénation est mise en évidence dans la courbe ci-contre.

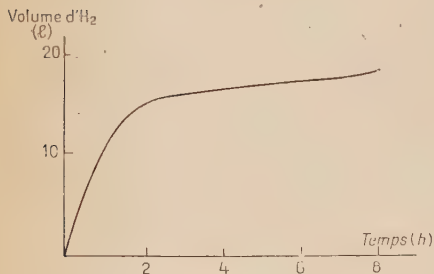


Fig. A.

Après avoir séparé le catalyseur par filtration, puis distillé, nous avons obtenu un liquide incolore à odeur caractéristique, que nous avons rectifié sous vide. Nous avons déterminé les constantes physiques suivantes :

Rdt = 86 p. 100 ; Eb/18 mm = 74° ; $D_{18}^{18} = 0,8271$; $n_D^{18} = 1,460$; $[\alpha]_{578} = +120^{\circ}9$.

3. GLYCOLS DU CARVOMENTHÈNE. — Nous avons indiqué dans l'introduction comment, en préparant nos lactames, nous avons obtenu un glycol non encore étudié, l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol cis dextrogyre (I) et avons été amenée à le comparer avec deux glycols isomères trans dextrogyres (l'hydroxy-1 isocarvomenthol (III) et l'hydroxy-1 néocarvomenthol (II)) déjà décrits notamment par W. F. Neuhall (28). Nous allons donner dans ce chapitre quelques détails sur ces travaux.

L'hydroxylation du carvomenthène et les structures de quelques diols (1,2) actifs (26) et inactifs (27) du carvomenthène ont déjà été étudiées, mais les détails de structure de certains des isomères sont mal connus.

Nous avons donc cru intéressant d'entreprendre quelques recherches sur les trois diols dont nous venons de parler.

(*) L'hydrogénation en présence de charbon palladié (à 5 p. 100) donne du carvomenthène racémique.

(26) H. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 1949, **82**, 11.

(27) H. MEERWEIN, A. OGAT, W. PRANG et A. SERINI, *Jour. Prakt. Chem.*, 1926, **113**, 9.

(28) P. R. JEFFERIES et B. MILLIGAN, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4384 ; W. F. NEWHALL, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 1274.

Deux publications récentes ⁽²⁹⁾ ⁽³¹⁾ indiquent la possibilité d'améliorer le rendement en diol dans l'oxydation de l'acide oléique et du bicyclo (2.2.1) heptène-2 en se servant de permanganate de potassium basique dilué, et en refroidissant suffisamment pour que la température ne dépasse pas 0°.

Hydroxy-1 néoisocarvomenthol (1). — Le procédé d'hydroxylation, dont on vient de parler, appliqué au carvomenthène préparé à partir du limonène, nous a donné un cis diol actif du carvomenthène, dont les cristaux se présentent en aiguilles brillantes blanches et qui fondent à 77° $[\alpha]_D^{18} = +14^\circ$ (dans l'acétone à 5 p. 100); $[\alpha]_{578}^{18} = +12^\circ 8$; $[\alpha]_{546}^{18} = +14^\circ 4$; $[\alpha]_{436}^{18} = +28^\circ$ (dans l'acétone à 5 p. 100). D'autre part, le spectre infrarouge (*) donne pour le groupement OH libre à 3 623 cm⁻¹ une bande faible, pour l'OH chélaté à 3 582 cm⁻¹ une bande faible; nous nous trouvons en présence de l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol (1). On donne 3 618 et 3 580 cm⁻¹ pour le dérivé inactif ⁽³¹⁾; on pourrait d'ailleurs le prévoir d'après le mode d'oxydation employé (arrivée de l'oxydant des deux côtés du cycle et obtention du dérivé cis). Ce diol actif du carvomenthène n'a pas encore été décrit.

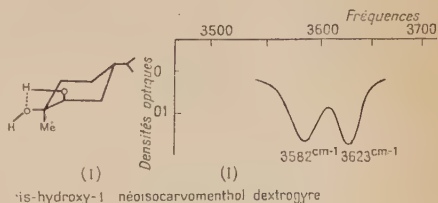
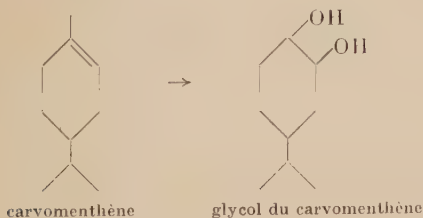


Fig. B.

MODE OPÉRATOIRE. — a) Préparation :



Solution A. — 23,4 g (0,148 mol) KMnO₄; 5 g (0,128 mol) NaOH dans 800 ml H₂O.

⁽²⁹⁾ B. WIBERG et A. SAEGBURTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2822.

⁽³¹⁾ W. RIBGY, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2452

(*) Les spectres dont nous parlons dans ce chapitre ont été faits avec un prisme de fluorure de lithium Perkin-Elmer double passage, simple faisceau, courbe de transmission. Solution : 0,008 mol/litre dans CCl₄. Cell. 3 mm au laboratoire de chimie physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux par M^{lle} M.-L. Josien.

Solution B. — 12 g alcool butylique tertiaire + 200 ml H_2O + 500 g glace pilée.

13,8 g (0,1 mol) carvomenthène.

Nous avons introduit la solution A à 0° dans un ballon à trois cols avec un thermomètre (bain de glace et de sel à — 10°) en agitant vigoureusement; nous avons rajouté rapidement le mélange B dans la solution A et continué à agiter pendant 5 à 6 heures (décoloration complète à ce moment) et laissé une nuit en contact.

Nous avons essoré ensuite le bioxyde de manganèse, éliminé l'alcool butylique tertiaire et concentré par distillation sous vide jusqu'à 250 ml. Nous avons extrait par l'éther, séché et évaporé. Nous n'avons obtenu que 2 g (12 p. 100) d'un produit cristallisé en aiguilles blanches brillantes ($F = 68^{\circ}$ brut).

Après recristallisation de ce produit dans l'éther de pétrole, nous avons trouvé : $F = 77^{\circ}$.

b) *Anal.* : $C_{10}H_{20}O_2$: Calc. p. 100 : C, 69,72; H, 11,70. — Tr. : C, 69,86; H, 11,56.

c) *Poids moléculaire.* — Nous avons déterminé le poids moléculaire du produit (1) par la méthode de Rast⁽³³⁾.

Camphre sublimé fraîchement. $F = 175^{\circ}5$.

0,1978 g du camphre {
0,0196 du produit { mélangés à 180° pendant 1 minute,

le mélange fond à 152°7.

$$\Delta t = 175^{\circ}5 - 152^{\circ}7 = 22^{\circ}8$$

$$\text{poids moléculaire} = \frac{39,7 \times 0,0196 \times 1\,000}{22,8 \times 0,1978} = 172,56.$$

On voit que l'analyse concorde avec la détermination du poids moléculaire pour montrer que le produit obtenu est le glycol du carvomenthène.

Après avoir fait l'extraction par l'éther, qui a donné le produit que nous venons d'étudier, nous avons repris la solution aqueuse à cause du faible rendement constaté (12 p. 100); nous avons essayé de refaire une nouvelle extraction à l'éther, en agitant mécaniquement pendant 48 heures, mais après cette extraction de 48 heures, nous n'avons rien trouvé dans l'éther.

d) *Mono-p-nitrobenzoate.* — Nous avons dissous 0,17 g de glycol (hydroxy-1 néoisocarvomenthol) dans 0,5 ml de pyridine, et nous y avons ajouté 0,16 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyle chauffé au bain-marie pendant 5 minutes. Ensuite le mélange a été versé dans 10 ml de H_2O en agitant (agitateur magnétique).

(33) VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, p. 899.

Le contenu est devenu une masse huileuse jaunâtre. Nous avons laissé cette masse pendant 1 heure et décanté la masse qui surnageait; celle-ci a été agitée avec 5 ml d'une solution de carbonate de sodium à 5 p. 100; elle s'est solidifiée après 1 à 2 heures; nous l'avons alors séparée par filtration, lavée avec du Na_2CO_3 à 1 p. 100, ensuite à l'eau, séchée, pesée et recristallisée dans l'alcool éthylique dilué avec un quart d'eau; nous avons obtenu le mono-*p*-nitrobenzoate de glycol, qui est cristallisé en aiguilles et légèrement jaunâtre.

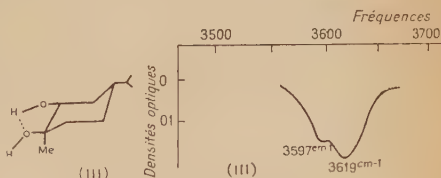
Rdt = 0,18 g (98 p. 100).

Anal. : mono-*p*-nitrobenzoate ($F = 111^\circ$) : $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 63,47; H, 7,21; N, 4,35. — Tr. : C, 63,90; H, 7,39; N, 4,45.

Hydroxy-1 isocarvomenthol-trans (III). — Les deux diols trans droits ont déjà été préparés et décrits : W. F. Newhall (²⁸), par oxydation performique du carvomenthène a obtenu deux diols trans droits, l'un $F = 86.6-88.6$; $[\alpha]_D^{25} + 48^\circ$ et l'autre $F = 54^\circ-55^\circ$; $[\alpha]_D^{23} + 25^\circ$: ce diol fondant à 55° ne semble pas dans ces expériences avoir été d'une grande pureté; l'analyse s'accorde mal avec la théorie.

Nous avons préparé ces deux diols selon sa méthode; nous avons réussi à séparer à l'état pur celui des deux qui fond à 55° par plusieurs recristallisations dans le tétrachlorure de carbone anhydre, et nous l'avons caractérisé et identifié par le mono-*p*-nitrobenzoate et le spectre.

Le produit $F = 55^\circ$; $[\alpha]_D^{18} + 30^\circ$; $[\alpha]_{578} + 25^\circ 84$; $[\alpha]_{546} + 28^\circ 4$; $[\alpha]_{436} + 52^\circ 24$ serait l'hydroxy-1 isocarvomenthol (III); le spectre infrarouge donne, en effet, pour l'OH chélaté une bande à 3597 cm^{-1} et pour l'OH libre une bande à 3619 cm^{-1} ; on donne 3618 et 3597 cm^{-1} (³⁰) pour le dérivé inactif.



Trans-hydroxy-1 isocarvomenthol dextrogyre

Fig. C

Trans hydroxy-1 isocarvomenthol dextrogyre ($F = 55^\circ$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Calc. p. 100 : C, 69,72; H, 11,70. — Tr. : C, 69,24; H, 11,65.

Mono-*p*-nitrobenzoate ($F = 83^\circ$) :

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 63,47; H, 7,21; N, 4,35. — Tr. : C, 63,45; H, 7,22; N, 4,46.

Hydroxy-1 néocarvomenthol trans (II). — Le produit $F = 90^\circ$; $[\alpha]_D^{18} + 46^\circ$;

$[\alpha]_{578} + 54^\circ$; $[\alpha]_{546} + 57^\circ 6$; $[\alpha]_{436} + 92^\circ 8$ (dans l'acétone à 5 p. 100)

serait l'hydroxy-1 néocarvomenthol trans droit, d'après le spectre infrarouge, qui conduit à admettre la structure (II) ;

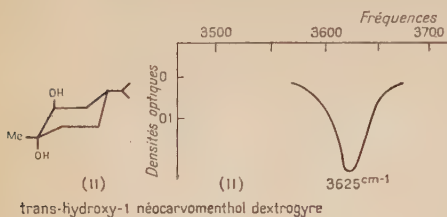


Fig. D

le groupement hydroxyle donne en effet une raie très fine à 3625 cm^{-1} ; on donne 3624 cm^{-1} pour le dérivé inactif ⁽³⁰⁾ ; ceci est en accord avec le mode d'obtention, l'époxyde peut en effet donner par ouverture soit (II), soit (III).

Trans hydroxy-1 néocarvomenthol dextrogyre ($F = 90^\circ$) :

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Calc. p. 100 : C, 69,72 ; H, 11,70. — Tr. : C, 70,23 ; H, 11,86.

Mono-*p*-nitrobenzoate ($F = 64^\circ$) :

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$: Calc. p. 100 : N, 4,35. — Tr. : N, 4,69.

MODE OPÉRATOIRE. — Hydroxylation du carvomenthène par l'acide performique :

A. — 24 g de carvomenthène (Eb/13 mm $65^\circ\text{--}66^\circ$; $(\alpha)_{578} + 45^\circ 28'$; $n_D^{16} = 1,4566$).

B. — 40 ml d'acide formique + 15 g de H_2O_2 à 110 volumes.

Dans un ballon à trois cols contenant 24 g de carvomenthène fraîchement distillé, nous avons, en agitant à 35° , ajouté goutte à goutte le mélange B, et nous avons continué à agiter à 35° pendant 1,30 h, puis, à la température ordinaire pendant 2 heures, enfin nous avons ajouté 1 g de bisulfite de soude et chassé l'acide formique sous vide à $25^\circ\text{--}30^\circ$. Le résidu incolore épais a été dissous dans 20 ml d'alcool à 95 p. 100 ; le pH de cette solution a été amené à 11-12 par une addition de solution alcoolique de KOH. Nous avons alors agité pendant 3 heures, ensuite acidifié ($\text{pH} = 6$) par l'acide chlorhydrique concentré, éliminé l'alcool sous vide à 50° , extrait à l'éther, séché sur Na_2SO_4 . Nous avons ainsi obtenu 22 g d'un liquide très épais coloré. Après avoir laissé ce liquide dans un dessiccateur pendant 2 jours, nous avons séparé de l'eau mère des cristaux qui fondent à 78° :

Rdt = 13 g (44 p. 100).

Après plusieurs recristallisations dans le benzène le point de fusion du produit devient : $F = 90^\circ$.

⁽³⁰⁾ A. R. H. COLE et P. R. JEFFERIES, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4391.

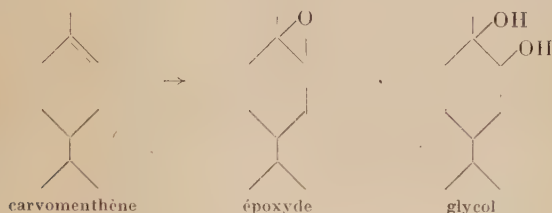
Ce produit est un glycol du carvomenthène : hydroxy-1 néocarvommenthol (II).

D'autre part, nous avons séparé de l'eau mère un autre produit qui fond à 56°-58° et qui est un isomère du glycol ci-dessus : trans hydroxy-1 isocarvommenthol (III) :

Rdt = 4,5 g (15 p. 100).

Après plusieurs recristallisations dans CCl_4 anhydre, on trouve : $F = 55^\circ$.

PRÉPARATION DE L'ÉPOXYDE PAR OXYDATION PERFORMIQUE DU CARVOMENTHÈNE :



28 g de carvomenthène (2/10 mol).

200 ml d'acide formique.

80 ml d'eau oxygénée à 110 volumes.

Nous avons mélangé ensemble de l'acide formique et du carvomenthène dans un ballon à 3 tubulures de 500 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant, ballon contenant un agitateur, un thermomètre et une ampoule à brome. Nous avons ajouté goutte à goutte de l'eau oxygénée à 45° pendant 6 heures et nous avons laissé le produit contenu dans le ballon une nuit ; puis nous avons chassé l'acide formique et traité par l'eau, lavé deux fois avec CO_3Na_2 (à 10 p. 100) extrait à l'éther, séché sur SO_4Na_2 , évaporé l'éther et distillé sous vide. Nous avons obtenu un liquide incolore, épais et odorant.

Poids = 22,5 g (70 p. 100 environ). Eb/11 mm = 130°-140°.

La variation du point d'ébullition laisse penser que l'époxyde obtenu n'est pas pur et est sans doute mélangé avec du glycol.

ISOMÉRISATION DE L'ÉPOXYDE : CARVOMENTHONE :

Carvomenthone $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = 154$.

Nous avons traité 18 g de l'époxyde obtenu par 20 fois son poids d'acide sulfurique à 20 p. 100 à l'ébullition pendant 6 heures dans un ballon surmonté d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le produit a été extrait à l'éther, séché sur du sulfate de sodium et distillé.

Dans cette réaction, il s'est produit d'abord une isomérisation de l'époxyde, puis la déshydratation du glycol en cétone.

Rdt avant distillation : 14 g (78 p. 100).

	Eb	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{25}$	Poids [g]	D_{15}^{15}	D_{21}^{21}
Tête . . .	190°-198°	1,4535	+ 2°6	1,0		
Cœur . . .	198°-217°	1,4540	+ 3°7	4,5	0,9023	0,9001
Queue . . .	218°-221°	1,4560	+ 4°5	4,0		

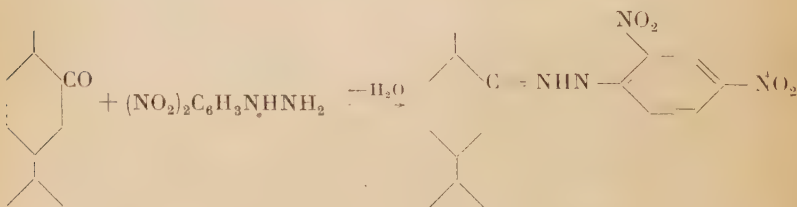
Après avoir, dans l'expérience décrite ci-dessous, vérifié que le dérivé obtenu est bien la carvomenthone, nous avons étudié, dans les expériences suivantes (voir § 6) l'oxime de ce corps.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone de la carvomenthone :

Solution A. — 1 g du réactif dans 15 ml d'alcool à 95 p. 100 et 2 ml de SO_4H_2 concentré.

Solution B. — 1 g de carvomenthone (1/150 mol) dans 10 ml d'alcool.

En agitant la solution B, nous avons ajouté la solution A dans la solution B. Nous avons obtenu un précipité orange (2,1 g ; Rdt = 65 p. 100).



$$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = 154$$

$$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2(\text{NO}_2)_2 = 334$$

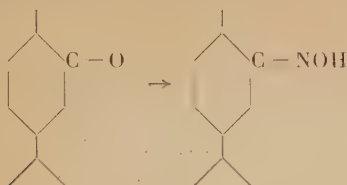
$F = 124^\circ\text{-}125^\circ$ (avant recristallisation).

$F = 148^\circ$ (après recristallisation dans du méthanol).

$F = 160^\circ\text{-}161^\circ$ (après recristallisation dans l'acétate d'éthyle).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,47 ; H, 6,63 ; N, 16,76. — Tr. : C, 58,40 ; H, 6,74 ; N, 16,77.

Oxime de la carvomenthone : Oxime : $C_{10}H_{19}NO = 169$:



Nous avons préparé l'oxime à partir de 4 g de carvomenthone :

Carvomenthone : Eb = 218° - 221° ; $n_D^{20} = 1,456$; $[\alpha]_{578} = + 10^{\circ}$; $D_{21}^{21} = 0,9001$.

auxquels nous avons ajouté 2,26 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (quantité théorique + 25 p. 100 d'excès) en solution dans 4 ml d'eau. Nous avons fait le mélange à l'aide d'une ampoule à brome et avons agité, puis ajouté du CO_3Na_2 en quantité équimoléculaire, soit 1,72 g dans 3,5 ml d'eau, goutte à goutte en surveillant la température qui ne doit pas dépasser 45° . Il s'est produit un dégagement de CO_2 qui s'est traduit par une production de mousse en surface.

Nous avons agité ensuite pendant 1 heure à la température ambiante ; nous avons extrait la couche organique à l'éther, séché sur SO_4Na_2 , laissé évaporer l'éther et nous avons obtenu de l'oxime brute qui fond à 95° - 96° .

Rdt = 58 p. 100.

Après recristallisation dans l'alcool dilué, nous avons trouvé :

F = 105° ; $[\alpha]_{578} = + 2^{\circ}$ (*).

Dans une autre expérience, nous avons obtenu une autre oxime qui fond à 98° ; après recristallisation dans l'alcool dilué, nous avons trouvé :

F = 101° - 102° .

$[\alpha]_{578} = + 19,53$ (solvant : 2 alcool + 1 éther).

$[\alpha]_{578} = + 23,63$ (solvant : 2 alcool + 1 eau).

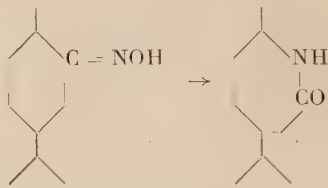
Analyse de l'oxime. — Calc. p. 100 : C, 70,96 ; H, 11,32 ; N, 8,28. — Tr. : C, 71,13 ; H, 11,31 ; N, 8,37.

(*) Simonsen, dans son volume I sur les terpènes, indique que l'oxime de la carvomenthone, qui fond à 105° , est racémique, nos mesures montrent que l'oxime que nous avons obtenue était en grande partie racémisée ; peut-être avec une purification aurions-nous obtenu un produit racémique ; mais nous ne disposons pas d'une quantité suffisante du produit pour faire cette vérification.

Le point de fusion du mélange des deux oximes (l'un $F = 101^{\circ}$ - 102° , l'autre $F = 105^{\circ}$ ⁽³²⁾) est 94° - 97° ; donc ces deux oximes sont des isomères.

Préparation du lactame lévogyre de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque :

1^o Préparation du lactame : $C_{10}H_{19}NO = 169$:



Mélange $\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ g d'oxime } (F = 98^{\circ}\text{-}99^{\circ}; [\alpha]_{578} = +12^{\circ}) \\ 20 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ (5 volumes H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ volume H}_2\text{O)}. \end{array} \right.$

Dans un petit ballon avec un tube de 50 cm de longueur, nous avons chauffé ce mélange avec une petite flamme jusqu'à ébullition, après refroidissement, nous avons versé le contenu du petit ballon dans 60 ml de H_2O en refroidissant : nous avons obtenu un précipité blanc et neutralisé par $NaOH$ à 30 p. 100 ; nous avons extrait à l'éther, séché et évaporé le solvant, et obtenu un produit blanc qui fond à 98° . Nous l'avons recristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole.

$F = 97^{\circ}$; Rdt = 8 g (80 p. 100) ; $[\alpha]_{578} = -72^{\circ}$ (dans le benzène à 5 p. 100).

2^o Solubilité comparée du lactame et de l'oxime.

Solvant	Lactame	Oxime
Acétone	Soluble	Soluble
Acétate d'éthyle	»	»
Alcool éthylique	»	Peu soluble
Alcool butylique- <i>n</i>	»	Soluble
Alcool méthylique	»	»
Chloroforme	»	»
Ether	Très soluble	Très soluble
Eau	Soluble	Insoluble
Ether de pétrole	»	Soluble
Tétrachlorure de carbone	»	»

⁽³²⁾ J. L. SIMONSEN, *The Terpenes*, 1953, **4**, 328.

3° *Analyse du lactame lévogyre.* — Calc. p. 100 : C, 70,96 ; H, 11,32 ; N, 8,28. — Tr. : C, 71,20 ; H, 11,11 ; N, 8,47.

4° *Rendement en lactame.* — Nous avons étudié le rendement en lactame en augmentant la proportion de l'oxime ; le tableau ci-dessous montre que le meilleur rendement est obtenu en partant du poids d'oxime le plus faible.

Quantité d'oxime employée pour la préparation du lactame (g)	Lactame obtenu (g)	Rendement (p. 100)
0,50	0,46	92
1,98	1,75	88
5,00	4,10	82
10,00	8,00	80

B. — A partir de la carvone dextrogyre.

Carvone : $C_{10}H_{14}O = 150$.

Distillation de la carvone commerciale (*) :

$([\alpha]_{578} = +65^{\circ}05 ; n_D^{16,5} = 1,4978 ; D_{48}^{18} = 0,95352)$.

Nous avons distillé 1 litre de carvone avec une colonne crismer sous la pression ordinaire (760 mm) ; les constantes physiques de la carvone distillée étaient les suivantes :

Fraction	Volume ml	Eb	$[\alpha]_{578}$	n_D^{18}	D_{18}^{18}
1	50	90°-97°		1,4837	
2	200	97°-224°		1,4938	
3	500	224°-225°	+ 61°21	1,4988	0,96067
4	250	225°-226°	+ 61°55	1,4998	0,96179
5	50	Résidu			

Préparation de la carvomenthone par hydrogénation de la carvone ⁽³⁵⁾, avec différents catalyseurs. — a) Hydrogénation avec charbon palladié à 5 p. 100 sous pression atmosphérique.

(*) Fabrique de produits organiques, essences et parfums synthétiques Albert Verley.

⁽³⁵⁾ M. G. VAYON, *C. R.*, 1911, 153, 68.

15 g de carvone (1/10 mol).

Eb = 224°-225°; $[\alpha]_{578} = +61^{\circ}21$; $n_D^{18} = 1,4988$; $D_{18}^{18} = 0,96067$.

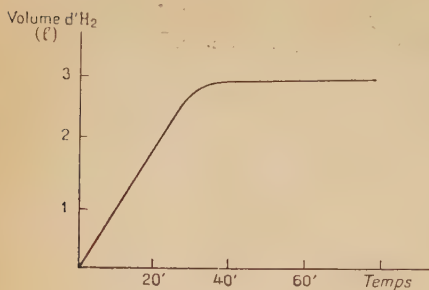


Fig. E.

3 g de charbon palladié et 80 ml d'alcool absolu ont été agités en atmosphère d'hydrogène : l'hydrogénation s'est arrêtée d'elle-même après fixation de 70 p. 100 de la quantité d'hydrogène théorique.

Après avoir séparé le catalyseur et le solvant et distillé nous avons obtenu un liquide incolore, d'odeur caractéristique.

Les constantes physiques de ce liquide étaient les suivantes :

Fraction 1. — Poids : 9,2 g, Eb = 215°-220°; $n_D^{16,5} = 1,4645$; $(\alpha)_{578} = -8^{\circ}1$.

Fraction 2. — Poids : 4 g, Eb = 223°-229°; $n_D^{15,5} = 1,485$; $(\alpha)_{578} = -6^{\circ}4$.

b) Hydrogénation avec charbon palladié sous pression :

15 g de carvone,

3 g de charbon palladié à 5 p. 100,

40 ml d'alcool absolu.

Nous avons hydrogéné ce mélange au début sous une pression de 10 kg; la vitesse étant trop lente nous avons augmenté la pression jusqu'à 47 kg.

Après avoir fixé l'hydrogène, nous avons opéré comme précédemment et avons rectifié par distillation.

Fraction	Eb	Poids (g)	$(\alpha)_{578}$	n_D^{15}	Aspect
1	180°-216°	1,3	$-6^{\circ}38$	1,4607	Incolore
2	217°-219°	1,8	$-7^{\circ}16$	1,4727	»
3	200°-221°	2,4	$-7^{\circ}1$	1,4708	»
4	222°-223°	5,8	$-6^{\circ}1$	1,4830	Jaunâtre
5	223°-225°	3,2	-5°	1,4960	»
6	Résidu				Brun

c) Hydrogénation avec charbon platiné :

15 g de carvone (1/100 mol), Eb = 224°-225°,

3 g de charbon platiné à 5 p. 100,

40 ml d'alcool absolu,

ont été traités comme précédemment.

Les constantes physiques étaient les suivantes :

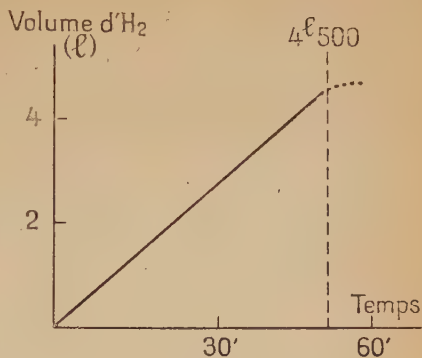


Fig. F.

Fraction	Eb	Poids (g)	(α) ₅₇₈	n_D^{21}	Aspect
1	160°-200°	0,8	— 6°	1,4544	Incolore
2	201°-216°	1,5	— 7°8	1,4565	»
3	217°-220°	1,4	— 8°5	1,4567	»
4	221°-222°	3,3	— 8°8	1,4568	»
5	223°	5,0	— 8°5	1,4570	Légèrement jaunâtre
6	224°	1,7	— 7°8	1,4590	«
7	Résidu	1,2			Brun

Dans le tableau qui suit, nous résumons les expériences dans lesquelles, en partant de divers poids de carvone, de solvant et de catalyseur, nous avons constaté des temps d'hydrogénation différents.

Carvone		Solvant (ml)	Catalyseur		Temps (h) d'hydrogénation
(g)	(mol)		(g)	(p. 100)	
15	0,1	40	3	20	0,50
15	0,1	80	3	20	1,00
30	0,2	160	6	20	1,30
105	0,7	160	10	9,5	7,00
225,3	1,5	300	22	9,8	15,00

Ce tableau montre que nous avons obtenu l'hydrogénation la plus rapide avec 20 p. 100 de catalyseur et avec la quantité de solvant la plus faible (40 ml de solvant pour 15 g de carvone).

Préparation de l'oxime. — Nous avons préparé des oximes de la carvomenthone par la méthode décrite dans le § A et nous avons étudié leurs rendements et leurs pouvoirs rotatoires.

a) *Rectifications de la carvomenthone.* — Nous avons rectifié 135 g de carvomenthone avec une colonne crismer à 50 cm sous vile et nous avons obtenu les fractions suivantes :

TABLEAU A

Fractions	Eb	Poids (g)	$(\alpha)_{578}$	n_D^{20}	Observations
1	Eb/17 mm 68°-97°	1,2	— 1°08	1,4500	Incolore
2	Eb/13 mm 97°-98°	99,5	— 1°025	1,4554	»
3	Eb/13 mm 99°-102°	17,3	— 7°5	1,4573	»

Nous avons redistillé sous vide la carvomenthone qui avait été distillée à 215°-218° sous la pression ordinaire $(\alpha)_{578} = -8^{\circ}3$.

TABLEAU B

Fraction	Eb/12 mm	Poids (g)	$(\alpha)_{578}$	n_D^{14}
1	88°-94°	1,4	— 8°92	1,4576
2	94°-96°5	3,4	— 9°24	1,4570

Comme les tableaux A et B l'indiquent, la distillation sous vide de la carvomenthone donne des pouvoirs rotatoires plus élevés que la distillation sous la pression ordinaire.

b) *Rendement en oxime à partir de la carvomenthone fractionnée sous vide à la pression ordinaire.*

	Fraction Eb	$(\alpha)_{578}$	$n_D^{15,5}$	Oxime		
				F	$(\alpha)_{578}$	p. 100
Eb/pression ordinaire	221°-222°	— 8°25	1,4657	101°-102°	— 0°60	58
	219°-220°	— 8°6	1,4627	101°-102°	— 0°60	66
	222°-223°	— 6°1	1,4830	101°-102°	— 0°52	45
Eb/12-13 mm	Eb/12 mm 94°-96°5	— 9°24	1,4570	101°-102°	— 0°64	68
	Eb/13 mm 97°-98° (*)	— 10°25	1,4554	101°-102°	— 0°60	57

(*) On a préparé cette oxime avec 98 g de carvomenthone et les autres oximes citées dans le tableau avec 2-4 g de carvomenthone.

D'après ce tableau les meilleurs rendements ont été obtenus à la pression ordinaire avec une distillation à 219° - 220° et sous vide avec une distillation à 94° - 96° 5.

Préparation du lactame dextrogyre de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque. — Dans un ballon de 300 ml avec un réfrigérant, nous avons mis 10 g de l'oxime de la carvomenthone (recristallisé plusieurs fois, $F = 101^{\circ}$ ($[\alpha]_{578} = -24^{\circ}$) et 20 ml d'acide sulfurique (5 volumes H_2SO_4 et 1 volume H_2O); nous avons chauffé le mélange avec une petite flamme jusqu'à ébullition; dès que celle-ci commence, une réaction violente se produit; le mélange devient jaune, orange, rouge, puis noir.

Après avoir refroidi, nous avons versé ce mélange dans 250 ml H_2O froide (5° - 10°) et neutralisé avec NaOH à 30 p. 100, ensuite, extrait à l'éther, séché et évaporé. Le produit obtenu était jaunâtre et un peu brun; il fond à 93° - 94° . Après recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, nous avons obtenu des cristaux rhomboédriques blancs qui fondaient à 96° .

Rdt = 80-85 p. 100; $[\alpha]_{578} = +70^{\circ}$ 4 (dans le benzène à 5 p. 100), Eb/ord. = 293° - 295° .

Analyse du lactame dextrogyre $C_{10}H_{19}NO$ ($F = 96^{\circ}$) (c'est ce lactame qui a été employé dans la suite). — Calc. p. 100 : C, 70,96; H, 11,32; N, 8,28. Tr. : C, 70,95; H, 11,39; N, 8,48.

Préparation de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque et sa structure. — Nous avons fait cette préparation pour vérifier si la structure de nos lactames correspond à la structure I ou II (voir p. 770).

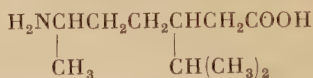
Dans une fiole de 50 ml munie d'un réfrigérant, nous avons fait bouillir 1,5 g de lactame ($F = 96^{\circ}$; $[\alpha]_{578} = +64^{\circ}$ à 5 p. 100 dans l'alcool) et 4,5 g d'acide chlorhydrique normal, pendant 1/2 heure; nous avons évaporé l'acide chlorhydrique sous vide à froid.

Nous avons ainsi obtenu un résidu sirupeux qui a été dissous dans 5 ml d'eau et neutralisé (pH 7) par 8 ml d'une solution N/5 NaOH. Le lactame, qui n'avait pas réagi sur HCl s'est alors précipité et a été enlevé par filtration. Le filtrat a été traité trois fois avec de l'éther et a été ensuite concentré sous vide. Nous avons ainsi obtenu l'acide brut qui fond à 214° ; après une recristallisation, nous avons obtenu des cristaux brillants rectangulaires plats qui fondent à 214° - 215° , en même temps que se produit une décomposition, en dégageant de petites bulles.

Rdt = 60 p. 100; $[\alpha]_{578} = -10^{\circ}$ 4 (dans HCl normal à 5 p. 100).

Anal. : $C_{10}H_{21}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 64,09; H, 11,33; N, 7,50. — Tr. : C, 63,98; H, 11,15; N, 7,52.

La composition de cet acide est la même que celle de l'acido-aminodécylique étudié par Wallach (voir p. 770). C'est une première raison pour penser que sa structure est la même, c'est-à-dire :



Nous avons recherché la confirmation de cette idée à l'aide du spectre infrarouge de notre acide. Nous y avons trouvé deux bandes d'absorption caractéristiques, l'une à 1045 cm^{-1} , l'autre à 1570 cm^{-1} .

La première est très voisine de la bande (1410 cm^{-1}) caractéristique du groupe $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ dans certains acido-amino (³⁷). La légère différence est peut-être due à la présence d'un groupement latéral (isopropyl) voisin.

La seconde se trouve dans l'acido-amine « alanine » (³⁸) dans laquelle figure le même groupement $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{CH}-$ que dans notre acide.

De plus, le pouvoir rotatoire est assez faible, le centre d'asymétrie est ici séparé par un groupement CH_2 du groupement carboxylique.

Nous pensons donc qu'on peut conclure avec une très grande probabilité que la structure que nous avons indiquée plus haut est exacte. Elle correspond à la dénomination suivante :

acide ε-amino β-isopropylheptanoïque.

CHAPITRE II

Polymérisation des lactames.

Lactame dextrogyre. — MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon, nous avons mis 250 ml de gilotherme. D. O. (oxyde de phényle) distillé ($E_b = 260^\circ$). Pour réaliser une température constante de 255° , nous avons muni le ballon d'une jaquette thermostatique contenant de l'huile siliconée (S. I. 550 St-Gobain) et surmontée par un réfrigérant, le ballon et la jaquette étant bien enveloppés avec de l'amiante. Nous avons placé ensuite dans l'huile siliconée un tube qui contenait le mélange de lactame et des catalyseurs différents dans chaque expérience et dans lequel passait un courant d'azote R. Nous avons continué à chauffer jusqu'à ce que le mélange devienne limpide en refroidissant.

(³⁷) L. J. BELLAMY, *The Infra Red Spectra of Complex Molecules*, p. 171.

(³⁸) H. LÉNORMAND, *C. R.*, 1952, **234**, 1959.

Viscosité réduite et viscosité intrinsèque. — MÉTHODE. — Résultats pour les polymères du lactame dextrogyre.

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur les produits bruts en solution dans du métacrésol, placés dans un bain thermostatique à 25°, avec un viscosimètre du type Ostwald.

Pour obtenir la viscosité η_{sp}/c correspondant à une concentration déterminée C, nous avons mesuré la viscosité η_0 du solvant, donnée par le temps d'écoulement T_0 d'une quantité déterminée de solvant (environ 2 ml), puis la viscosité η de la solution du produit brut dans le solvant, correspondant à la durée d'écoulement T de la même quantité de la solution.

La viscosité réduite pour la concentration C est :

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \text{ou} \quad \frac{T - T_0}{T_0 C}$$

En partant d'une concentration (0.2 g dans 20 ml du solvant) nous avons mesuré ensuite les viscosités réduites correspondant à des concentrations moindres (*) et les avons portées en ordonnées, les concentrations étant portées en abscisses.

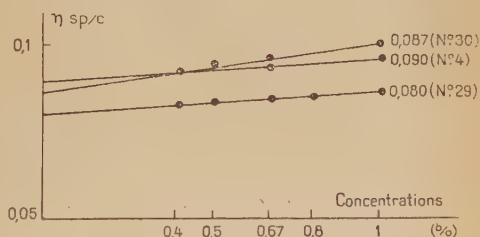


Fig. G.

La viscosité intrinsèque est :

$$\eta = \lim (C \rightarrow 0) \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \text{ou} \quad \lim (C \rightarrow 0) \frac{T - T_0}{T_0 C}$$

Elle se détermine sur le graphique, par intersection de la courbe extrapolée des viscosités réduites avec l'axe des ordonnées.

Nous avons mesuré les viscosités intrinsèques de quelques-uns des corps sur lesquels ont porté nos expériences, les viscosités réduites des autres étant trop faibles pour permettre une mesure précise de leur viscosité intrinsèque.

(*) Les concentrations moindres sont obtenues en ajoutant aux 20 ml de solvant des quantités croissantes de solvant : 5 ml, 5 ml, 10 ml, 10 ml.

TABLEAU I

N ^{os} d'essais	Catalyseurs	η_{sp}/c (C = 1 p. 100)	η
4	Na	0,095	0,090
13	»	0,046	0,038
15	»	0,075	0,060
16	Li	0,065	0,059
19	»	0,065	0,059
24	»	0,110	0,091
29	»	0,086	0,080
30	»	0,100	0,087

Expérience I. — Catalyseur : acide amino-11 undécanoïque ou eau.

La figure 1 représente le schéma de l'appareil qui nous a servi à faire la polymérisation.

La polymérisation du lactame a été effectuée sous un courant d'azote R dans un thermostat en présence d'acide amino-11-undécanoï-

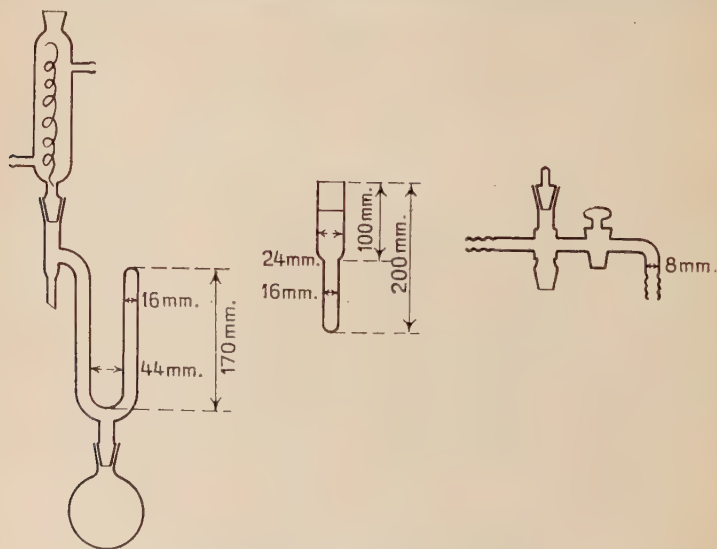


Fig. 1.

que ou d'eau comme catalyseur ; la réaction a eu lieu sur du lactame bien purifié par plusieurs recristallisations (dans l'éther + l'éther de pétrole) et séché sur P_2O_5 pendant plusieurs jours. Nous avons chauffé avec des durées variables et des proportions croissantes de catalyseur. Malheureusement, ces expériences n'ont pas permis une étude satisfaisante ; les produits obtenus fondant presque toujours vers 94° - 95° , c'est-à-dire très près du point de fusion du lactame initial et leurs viscosités étaient généralement très faibles. D'après ces expériences et bien qu'il y ait eu polymérisation, ce que montrent les viscosités mesurées (la solution de lactame initial a une viscosité réduite nulle), le degré de polymérisation est très faible.

L'examen du tableau ci-dessous paraît montrer que l'emploi de l'eau comme catalyseur favorise moins la polymérisation que l'emploi de l'acide amino-11 undécanoïque et qu'avec ce dernier le degré de polymérisation croît avec la quantité de catalyseur, et, pour une même quantité de catalyseur, avec la durée de chauffage.

TABLEAU II

*Polymérisation du lactame
avec de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'eau.*

Nos d'essais	Poids du lactame (g)	Poids du catalyseur (p. 100)	Temps de chauffage (h)	Produit obtenu	
				Fo	η_{sp}/c (C=1 p. 100)
1	1	1 (acide)	16	95	0,026
2	1,7	2,3 »	56	94-95	0,043
3	1,7	5,8 »	17	94-95	0,035
5	1,7	5,8 »	36	87-88	0,046
					0,047
8	3,4	10 (H ₂ O)	72	96	0,025

L'essai n° 5 montre que, même avec près de 6 p. 100 de catalyseur et avec 36 heures de chauffage, la viscosité obtenue n'a été que de 0,046 et, par conséquent, le degré de polymérisation peu élevé ; pour essayer d'obtenir mieux, nous avons été amenée à changer de catalyseur, et c'est ainsi que dans les expériences II nous avons utilisé comme catalyseur des métaux alcalins.

Expérience II. — Catalyseurs : métaux alcalins.

Nous avons employé comme catalyseurs dans ces expériences faites sous vide du sodium ou du lithium. Nous avons chauffé le mélange de

lactame et de catalyseur à 255° dans un tube scellé sous vide de 15 mm pendant des durées variables et avec des proportions croissantes de catalyseur.

Avec le sodium comme catalyseur, la viscosité réduite maxima obtenue a été de 0,095 ; elle a été réalisée avec 1,25 p. 100 de sodium et un chauffage de 21 heures.

TABLEAU III

Polymérisation du lactame avec du sodium.

Nos d'essais	Poids du lactame (g)	Sodium (p. 100)	Temps de chauffage (h)	F°	η_{sp}/c (C = 1 p. 100)	$[\alpha]_{578}$	η
10	3,4	0,30	144	91-93	0,036	+ 67,2	0,020
11	3,4	0,58	96	90-91	0,038		
6	1,7	0,60	28	77-82	0,050	+ 65,6	0,030
12	1,7	0,76	88	87-88	0,045		
13	3,4	0,83	202	87-88	0,046	+ 64,8	0,038
15	1,7	1,17	195	75-76	0,075		0,060
4	1,7	1,25	21	72-76	0,095		0,090
18	1,7	2,00	168		0,072		
34	1,0	1,00	7	93	0,046	+ 61,6	
35	1,0	1,50	7	90-91	0,050	"	
33	1,0	2,00	7	89	0,050	"	
17	1,7	polym. n° 11 + 0,6	192	83-87	0,033		

Les expériences faites avec du sodium ont donc permis de constater que :

1) Le point de fusion final baisse quand la viscosité réduite obtenue augmente (voir fig. 2).

2) La viscosité réduite augmente à temps de chauffage égal avec le pourcentage de sodium (essais 6 et 4).

3) Lorsque la quantité de catalyseur est relativement faible (jusqu'à 1 p. 100) le degré de polymérisation augmente, d'ailleurs très lentement, avec la durée du chauffage.

4) Lorsque la quantité de catalyseur est plus forte (1 à 2 p. 100) le degré de polymérisation augmente d'abord avec la durée de chauffage ; au-delà d'une certaine durée de chauffage, qui paraît être de l'ordre de 20 heures, il paraît y avoir dépolymérisation.

Expérience III. — Catalyseur : lithium.

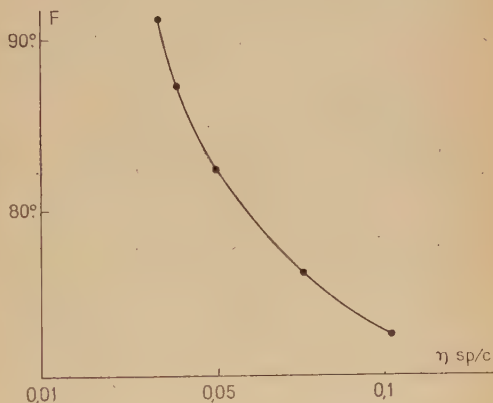
Nous avons recherché les meilleures conditions de polymérisation, en essayant avec la plus petite quantité de catalyseur possible et une

durée de chauffage courte d'obtenir une viscosité plus élevée que dans les expériences précédentes.

Pour cela, nous avons utilisé du lithium qui est plus actif que le sodium comme catalyseur même avec un pourcentage moitié de celui du sodium (voir fig. 3). La durée du chauffage la plus efficace est d'environ 8 heures.

Pour faire les expériences avec des durées croissantes jusqu'à 8 heures, nous avons introduit dans un tube 1 g de lactame et 0,01 g de

Fig. 2. — Points de fusion des polymères et viscosités réduites : catalyseur : sodium (avec différents pourcentages de catalyseur).



lithium, et nous avons scellé le tube sous vide. Nous avons ensuite introduit ce tube dans la jaquette thermostatique à 255°. Le lactame fond très rapidement ($F = 96^\circ$), puis le lithium fond à son tour et se dissout dans le lactame. L'ensemble dans la jaquette se présente comme un liquide transparent.

En le laissant refroidir, même après une durée de chauffage très courte (de l'ordre de 5 à 10 minutes), il se manifeste des fissures dans ce produit.

Si la durée de chauffage a été inférieure à environ 4 heures, le produit en refroidissant reste transparent jusqu'à 80° environ, puis devient opaque à la température ordinaire ; si la durée de chauffage a au contraire été supérieure à cette limite, le produit reste transparent à la température ordinaire ; cette transparence diminue cependant, mais très lentement, avec le temps.

En mesurant la viscosité du produit obtenu, on constate des viscosités croissant avec la durée de chauffage jusqu'à 8 heures.

Si on continue au-delà de 8 heures, on obtient un produit d'apparence visqueuse à la température d'environ (40°-50°) et même à froid ;

ce produit se présente alors sous la forme du caramel mou transparent, filant, légèrement jaunâtre, fluorescent ; mais sa viscosité est moins forte qu'après 8 heures de chauffage seulement.

TABLEAU IV

Polymérisation du lactame dextrogyre avec du lithium.

N ^{os} d'essais	Poids du lactame (g)	Lithium (p. 100)	Temps de chauffage (h)	F ^o	η_{sp}/c (C=1p.100)	η
7	3,4	0,35	113	87-88	0,046	0,059
16	1,7	0,60	90	75-80	0,065	
22	0,7	1,00	0,5	95	0,051	
21	1,7	1,00	1	94	0,066	
23	1,0	1,00	4	92-93	0,096	
28	1,0	1,00	6		0,094	0,091
24	1,0	1,00	8	88-90	0,110	
26	0,7	1,00	12	91-92	0,093	
27	1,0	1,00	16	82-84	0,106	
25	1,0	1,00	20	72-82	0,0976	
19	1,7	1,00	45	70-71	0,065	0,059

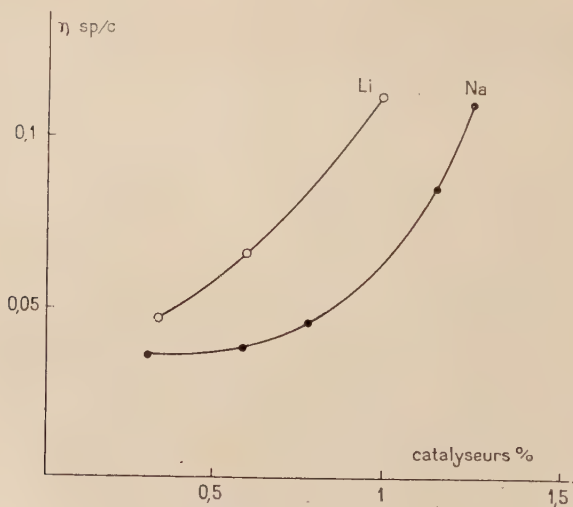


Fig. 3. — Viscosité réduite des polymères. Comparaison de l'action du lithium et du sodium comme catalyseurs.

Expérience IV. — Catalyseur : N-benzoyl γ -pyrrolidone.

Nous avons aussi essayé l'action sur la polymérisation de la N-benzoyl γ -pyrrolidone comme catalyseur pour voir si elle est plus active que le lithium. Mais le résultat obtenu a été peu intéressant (η_{sp}/c : 0,031). Nous avons fait un autre essai avec du lithium comme initiateur et en ajoutant ensuite la N-benzoyl γ -pyrrolidone dans le lactame; nous n'avons obtenu qu'une viscosité réduite : η_{sp}/c : 0,09 que nous avons déjà obtenu avec le lithium seul. Nous pouvons dire que la N-benzoyl γ -pyrrolidone n'est pas plus active que le lithium pour notre polymérisation. Par ailleurs le produit obtenu dans les deux essais est coloré en jaune : les autres caractéristiques sont celles des polymères obtenus avec le lithium.

Lactame lévogyre. — La polymérisation du lactame lévogyre ($F = 97^\circ$; $[\alpha]_{578} = -72^\circ$ dans le benzène à 5 p. 100) a été recherchée en se servant comme pour le lactame dextrogyre du lithium comme catalyseur. La viscosité réduite maxima que nous avons obtenue a été 0,1 après avoir chauffé pendant 16 heures; la durée de chauffage a donc été plus longue qu'avec le lactame dextrogyre, pour obtenir la même viscosité (lactame dextrogyre : après 8 heures η_{sp}/c : 0,11). D'une manière plus générale, les viscosités réduites obtenues avec le lactame lévogyre sont, pour des durées de chauffage égales, inférieures à celles qu'on obtient avec le lactame dextrogyre. Cette différence est sans doute due à une pureté plus grande du lactame lévogyre.

TABLEAU V

*Polymérisation du lactame lévogyre
avec du lithium comme catalyseur.*

N ^{os} d'essais	Poids du lactame (g)	Lithium (p. 100)	Temps de chauffage (h)	η_{sp}/c (C = 1 p. 100)	F ^o	$[\alpha]_{578}$
32	1,0	1,00	2	0,056	93-95	— 60°0
31	1,0	1,00	4	0,084	85-88	
29	1,0	1,00	8	0,086	92-93	— 64°0
30	1,0	1,00	16	0,100	70-77	— 66°4

Spectres infrarouges. — L'observation du spectre infrarouge (voir p. 804) de notre lactame et du polymère (n^o 24) a indiqué, comme le montrent les figures 7 ci-jointes, que les bandes relatives du groupe amine présentent une intensité correspondant à un coefficient d'absorption plus faible pour le polymère que pour le lactame monomère, cela est résumé dans le tableau suivant.

TABLEAU VI

	Longueur d'onde	Fréquences cm^{-1}	Transmission p. 100
Polymère n° 24	3,14	3 185	66,5
	3,26	3 067	74,5
Lactame monomère	3,14	3 185	37,0
	3,28	3 049	49,5

Caractéristique des polymères obtenus. — 1. ASPECT DES POLYMÈRES. — Les polymères que nous avons obtenus à l'aide du lithium avec des temps variables, ont l'aspect de la résine ; à froid, ils sont d'abord transparents, puis deviennent peu à peu opaques quand on les laisse à l'air ; ils sont cassants, moins hygroscopiques que ceux obtenus à l'aide du sodium et ont une odeur caractéristique. A chaud, ils se présentent sous la forme d'un liquide visqueux et fluorescent (la fluorescence croît avec la durée de chauffage). Les polymères obtenus à l'aide du lithium comme catalyseur sont plus fluorescents que ceux obtenus à l'aide du sodium.

2. POUVOIR ROTATOIRE DES POLYMÈRES ET VISCOSITÉ RÉDUITE. — Nous avons résumé dans les deux courbes de la figure 4 des constatations faites sur des polymères dextrogyres d'une part, lévogyres d'autre part.

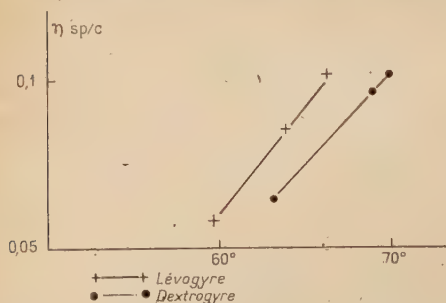


Fig. 4. — Pouvoir rotatoire et viscosité réduite.

Ces courbes montrent que pour chacune des catégories de polymères, le pouvoir rotatoire varie dans le même sens que la viscosité réduite.

D'autre part, quand on chauffe les lactames avec un catalyseur, plus de 20 heures, le pouvoir rotatoire baisse et la viscosité est réduite aussi.

Par conséquent le pouvoir rotatoire peut servir pour ces polymères *d* ou *l* à montrer le degré de polymérisation.

Ceci ne serait pas exact s'il s'agissait de polymère (*dl*), venant dans une certaine proportion de monomères *d* et *l* ; on peut trouver dans ces

polymères un certain degré de polymérisation avec un pouvoir rotatoire variant d'une manière qui dépend de la proportion de monomères *d* et *l* qui les constituent.

Il semble résulter de publications récentes⁽³⁹⁾ relatives à la polymérisation de poly-*dl*-glutamate de benzyle dans un solvant et avec un initiateur que deux types de polymères se forment ; ils ne constituent pas une seule et même espèce moléculaire, mais prendraient suivant les conditions expérimentales des formes différentes, possédant chacun une structure déterminée, par enchaînement différent des motifs monomères *d* et *l*, les différences constatées entre les deux polymères étudiés pourraient peut-être provenir de la présence de proportions faibles, mais différentes de l'inverse optique.

C. C. Price et M. Osgan⁽⁴⁰⁾ ont étudié la polymérisation des oxydes de propylène lévogyres $[\alpha]_D^{21} = +15^\circ$ (40 p. 100 dans l'éther) et inactifs en utilisant comme catalyseurs dans une série d'expériences l'hydroxyde de potassium, dans un autre le chlorure ferrique ; ils ont, à partir de ces monomères actif et inactif, obtenu avec les premiers des polymères ayant aussi un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -15 \pm 5^\circ$ (dans le benzène à 1 p. 100) ; $[\alpha]_D^{20} = +25 \pm 5^\circ$ (dans le chloroforme à 1 p. 100) avec les seconds des polymères inactifs, les polymères actifs et inactifs ont un faible poids moléculaire (2 000 à 3 000).

Ceci montre que le centre asymétrique du carbone dans le monomère n'a pas été racémisé dans le processus de polymérisation.

Dans notre cas, l'augmentation de pouvoir rotatoire qui paraît linéaire, montre l'application parfaite du principe de superposition optique aux centres asymétriques $\overset{\text{CHNHCO}}{\underset{\text{CH}_3}{|}}$ de la chaîne : ce centre asymétrique



aurait donc un pouvoir rotatoire approximatif de :

$$[\alpha]_{578} = \left[\pm 60 \pm \frac{7}{16} \right]^\circ.$$

3. POINT DE FUSION ET DURÉE DE CHAUFFAGE DES POLYMÈRES AVEC LE MÊME CATALYSEUR (Li) UTILISÉ A 1 P. 100. — La figure 5 montre que pour les polymères des lactames dextrogyres et lévogyres, le point de fusion baisse lentement, quand la durée du chauffage augmente.

4. VISCOSITÉ RÉDUITE ET DURÉE DE CHAUFFAGE. — La figure 6 montre que les polymères du lactame dextrogyre ont une viscosité réduite, qui croît avec la durée de chauffage jusqu'à 8 heures, passe par un maxi-

⁽³⁹⁾ G. SPACK, *C. R.*, 1959, 543.

⁽⁴⁰⁾ C. PRICE et M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 4787

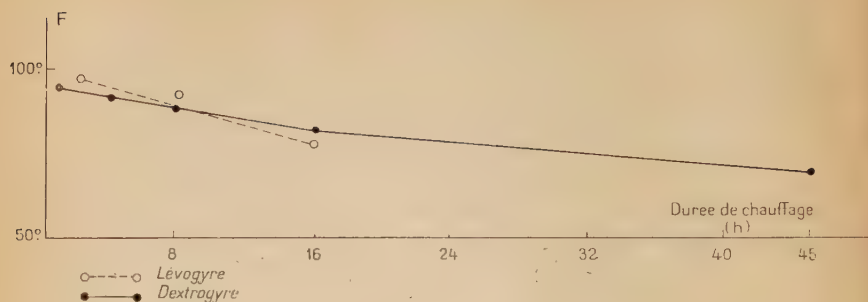


Fig. 5.

mun et diminue ensuite très lentement. L'aspect des polymères varie avec la durée du chauffage comme nous l'avons dit à propos de l'expérience III.

La même figure 6 paraît montrer un phénomène analogue avec les polymères des lactames lévogyres; le maximum de viscosité paraît toutefois avec ceux-ci être obtenu aux environs de 16 heures de chauffage; mais nous sommes moins sûr de ce maximum qu'avec les lactames dextrogyres, parce que nos expériences avec les lactames lévogyres n'ont pas été poursuivies au-delà de 16 heures, faute de produits.

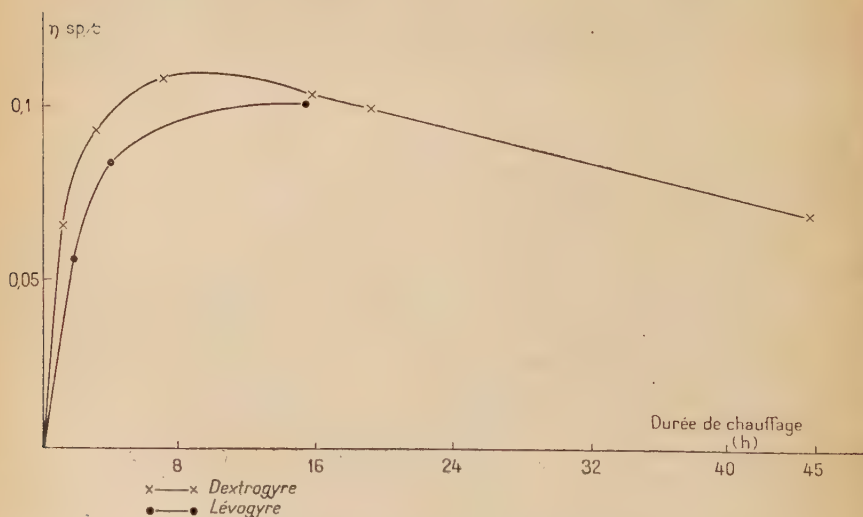


Fig. 6. — Viscosité réduite et durée de chauffage.

Séparation des polymères obtenus et détermination des masses moléculaires. — Nous avons essayé trois méthodes :

- 1° fractionnement,
- 2° échangeurs d'ions,
- 3° dosages des groupes terminaux.

N'ayant pu éliminer complètement le lithium, nous n'avons pu obtenir aucun résultat par la 3^e méthode, d'autant plus que le produit dont nous disposions contenait trop de monomères et pas assez de polymères. Avec les deux premières méthodes au contraire, le fait de n'avoir pu éliminer complètement le lithium nous a sans doute gênée, mais n'a pas empêché de déterminer les masses moléculaires ; avec ces deux méthodes, d'autre part, une quantité de polymères beaucoup moindre qu'avec la 3^e méthode permettait d'obtenir un résultat.

1. FRACTIONNEMENT. — Notre expérience a été effectuée comme suit : nous avons pris 0,715 g de polymère (n° 28) brut que nous avons dissous dans 3 ml d'alcool à 72 p. 100 (solution 1) ; il est resté un produit insoluble qui donne une flamme colorée du lithium et qui s'est montré infusible jusqu'à 300° (produit insoluble 1). Nous avons, par filtration, séparé le produit insoluble 1 de la solution 1, et l'avons pesé (poids : 0,035 g).

Nous avons pris la solution 1 et y avons ajouté 8 ml d'eau progressivement en agitant ; nous avons obtenu une solution 2 et un précipité (produit 2) que nous avons filtré, séché et pesé, nous avons trouvé pour le produit 2 :

Poids : 0,303 g ; η_{sp}/c : 0,021 ; $F = 95^{\circ}-96^{\circ}$ (*).

La solution 2 a été ensuite concentrée par distillation sous vide et précipitée par l'eau comme précédemment ; nous avons séparé le précipité (produit 3) et la solution (solution 3).

La solution 3 a été alors concentrée sous vide à froid ; à cette solution nous avons ajouté des quantités croissantes d'acétone ; il s'est produit un louche ; nous avons continué à ajouter de l'acétone jusqu'à ce que ce louche cesse d'augmenter. Ce louche insoluble a été séparé par centrifugation, sous la forme d'un produit très fin et amorphe : la solution a été décantée ; nous avons répété cette opération de précipitation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité. Nous avons alors réuni les précipités obtenus à l'aide de l'acétone. Nous n'avons obtenu ainsi que

(*) Ce point de fusion montre que le précipité est probablement le lactame initial ; ceci laisse supposer ou bien que par hydrolyse une partie plus ou moins importante de polymère est retournée à l'état de monomère, ou bien qu'il y avait dans le polymère une forte proportion de monomère.

0,011 g de précipité, sur lequel nous avons effectué un essai de détermination de masse moléculaire par la méthode de Rast ⁽³³⁾ (camphre).

Détermination de la masse moléculaire :

Corps	Poids	F	Δt
Produit.	0,011 g (w)	173°5	1°1
Camphre	0,15 (W)	174°6	

$$M = \frac{K \times w \times 1\,000}{\Delta t \times W} = \frac{39,7 \times 0,011 \times 1\,000}{0,15 \times 1,1} \approx 2\,646$$

$$K = 39,7.$$

2. UTILISATION D'ÉCHANGEURS D'IONS POUR LA SÉPARATION DU POLYMÈRE. — L'échangeur d'ions utilisé a été le Dowex 50. On sait que cette résine retient les cations minéraux ; le polymère très peu retenu passe presque intégralement dans le filtrat. La colonne que nous avons utilisée ici avait 1 cm de diamètre intérieur et contenait sur une hauteur de 12 cm, 10 g de Dowex 50 activé.

La solution que nous avons traitée était constituée par 5 ml d'alcool à 72 p. 100 contenant 0,35 g de polymère (n° 31). Après passage sur le Dowex de la solution à séparer, le Dowex a été lavé par 50 ml d'alcool à 72 p. 100 que nous avons ensuite concentré sous vide à froid ; au cours de cette concentration, nous avons obtenu un précipité qui fond à 94°-95° (F = 96° après une recristallisation) ; ce précipité est vraisemblablement le lactame initial (poids = 0,292 g). Après avoir séparé ces cristaux, nous avons repris la solution, l'avons évaporée sous vide ; poids du résidu : 0,0187 g, F = 90°-91°. Après une recristallisation suivie de séparation des cristaux, le résidu obtenu après évaporation fondait à 85°-89°. Nous avons mis ce résidu en suspension dans l'acétone et l'avons centrifugé. Cette opération répétée plusieurs fois nous a permis d'obtenir 0,001 g de produit centrifugé, dont nous nous sommes servie pour la détermination de la masse moléculaire par la méthode de Rast (camphre).

Détermination de la masse moléculaire :

Corps	Poids (g)	F	Δt
Produit.	0,001	171°8	1°2
Camphre	0,012	173°	

$$\text{Masse moléculaire : } \frac{39,7 \times 0,001 \times 1\,000}{0,012 \times 1,2} \approx 2\,757.$$

Les deux méthodes de séparation des polymères que nous avons utilisées et que nous venons de décrire, nous ont permis de séparer les polymères de manière suffisante (bien qu'il soit resté avec le polymère des traces de lithium) pour que nous puissions mesurer les masses moléculaires des polymères par la méthode de Rast (camphre).

Il est remarquable que les masses moléculaires trouvées aient été voisines (2 646 dans la séparation par fractionnement, 2 757 dans la séparation par échangeurs d'ions). Sans doute s'agissait-il au départ de polymères (n^{os} 28 et 31) qui pouvaient n'être pas exactement les mêmes ; s'ils avaient été très différents cela ôterait tout intérêt à la coïncidence des masses moléculaires que nous venons de souligner ; mais tel n'est pas le cas ; la mesure des viscosités réduites montre qu'il s'agit, sinon de polymères identiques, du moins de polymères très voisins.

On peut donc dire dans ces conditions que les polymères que nous avons obtenus ont des masses moléculaires de l'ordre de 2 600 à 2 800, c'est-à-dire que les molécules de polymère correspondent à environ 16 molécules de monomères.

3. IDENTIFICATION DES POLYMÈRES OBTENUS. — a) Par la chromatographie qualitative.

La chromatographie sur papier a été réalisée dans les conditions suivantes :

Produits : polymère n^o 24, polymère précipité par l'acétone, et lactame initial.

Papier : Whatman n^o 1.

Solvant : butanol-*n*.

Réactif : ninhydrine, solution à 0,1 p. 100 dans l'alcool éthylique.

Nous avons mis séparément sur le papier les trois produits en solution dans l'alcool absolu après évaporation du solvant. Nous avons plongé la feuille de papier dans le réactif. Par simple séchage à l'air, nous avons obtenu deux taches violettes sur fond blanc pour le polymère (n^o 24) et le polymère précipité par l'acétone. Le lactame initial au contraire n'a donné aucune tache colorée ; la coloration des taches paraît ainsi une caractéristique des polymères, et indique que ceux-ci renferment des groupements terminaux NH₂.

b) Par la réaction du sulfate de cuivre et du perchlorure de fer (identification des aminoacides).

Nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre et d'une solution de perchlorure de fer dans chacune des solutions des produits figurant au tableau ci-dessous ; nous avons ainsi obtenu des résultats différents ci-après :

TABLEAU VII

Produits	Couleurs	
	Sulfate de cuivre	Perchlorure de fer
Polymère	Bleu verdâtre	Rouge
Lactame	Bleu	Jaune
Lithium	Bleu pâle	Orange
Tryptophane	Bleu	Rouge

On voit que dans cette méthode de caractérisation des aminoacides comme dans la précédente, on peut distinguer le polymère du lactame par la coloration.

4. DOSAGE DES GROUPES TERMINAUX. — Pour utiliser convenablement cette méthode, il aurait été indispensable de pouvoir éliminer complètement le lithium et le monomère pour avoir le polymère à l'état pur. Nous avons signalé plus haut que c'était très difficile.

Nous avons d'abord essayé d'appliquer la méthode du dosage des groupes terminaux en éliminant aussi complètement que possible le lithium, mais sans éliminer le monomère : notre polymère brut en effet contenait très peu de polymère et beaucoup de monomère de sorte que si nous avions éliminé le monomère il nous serait resté une quantité de polymère insuffisante, pour appliquer cette méthode.

Nous avons donc essayé cette méthode sur un mélange de polymère et de monomère ; mais pour les raisons indiquées plus haut, il n'a pas été possible d'obtenir un résultat satisfaisant.

CONCLUSIONS

a) Nous avons étudié deux méthodes pour la préparation du lactame de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque dont nous avons mis en évidence la structure : l'une, nouvelle, à partir du limonène, l'autre, déjà connue, à partir de la carvone. La première donne un lactame lévogyre ; la seconde un lactame dextrogyre. La deuxième méthode a un rendement meilleur que la première.

b) Nous avons précisé la préparation d'un glycol cis dextrogyre, dont nous avons parlé dans l'introduction et qui n'avait pas encore été décrit : l'hydroxy-1 néoisocarvomenthol, préparé par oxydation au permanganate de potassium basique dilué du carvomenthène, obtenu lui-même à partir du limonène. Nous l'avons comparé avec deux de ses isomères trans dextrogyres, qui avaient déjà été décrits.

Nous avons établi la structure des uns et des autres et les avons caractérisés par leur ester (mononitrobenzoate) et par leur spectre infrarouge.

c) Le lactame dextrogyre paraît se polymériser plus facilement que le lactame lévogyre.

d) Nous avons étudié la polymérisation de ces lactames en les chauffant à 255° en présence de divers catalyseurs soit sous azote, soit sous vide. Sous azote, en présence des catalyseurs organiques employés et du sodium, nous n'avons pas obtenu de résultat appréciable. Sous vide, dans un tube scellé, au contraire, une certaine polymérisation a été réalisée : les meilleurs résultats ont été obtenus, en utilisant le sodium ou le lithium comme catalyseur (*).

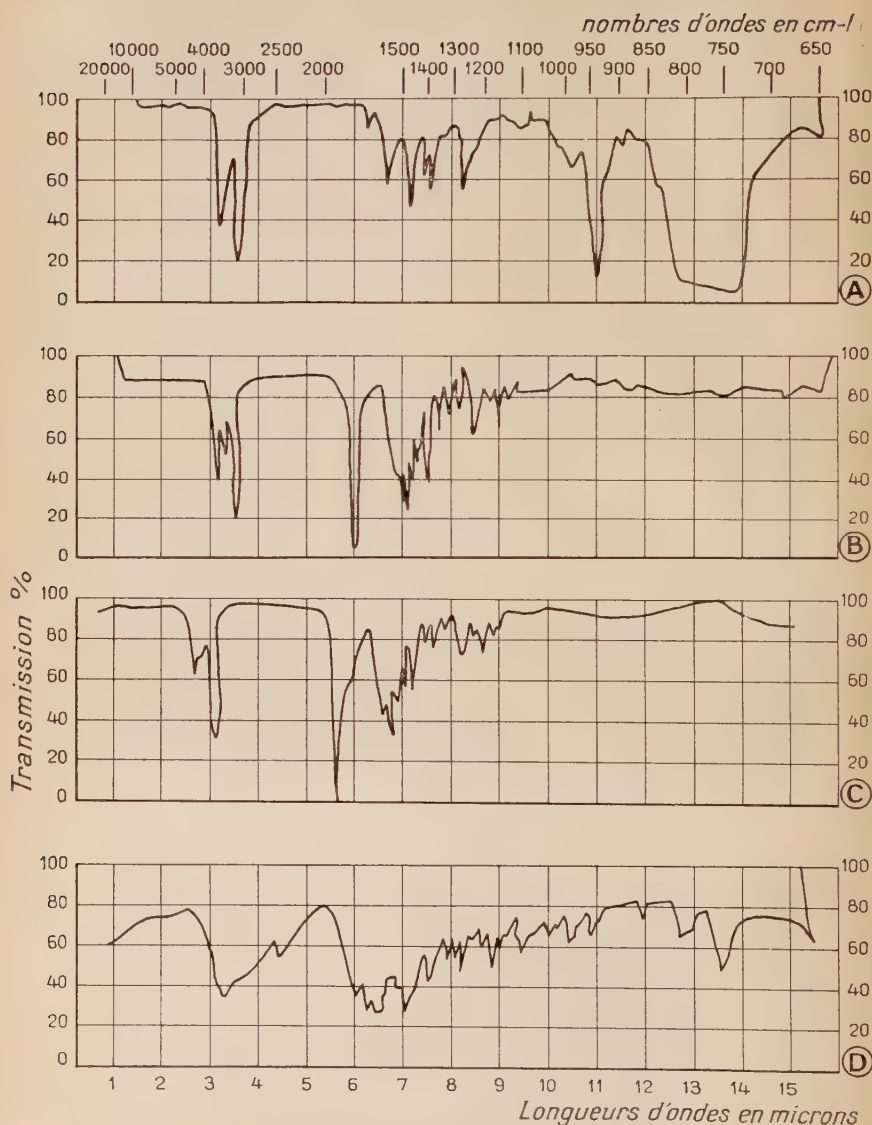
e) Nous avons proposé dans notre introduction un mécanisme de la polymérisation.

f) Nous avons indiqué dans la partie expérimentale chapitre II § E de notre étude les caractéristiques des polymères obtenus : ils ont l'aspect de la résine à froid ; ils se présentent à chaud comme un liquide visqueux : leur pouvoir rotatoire varie dans le même sens que leur viscosité réduite ; après une durée de chauffage de 20 heures environ, pouvoir rotatoire et viscosité réduite baissent pour le lactame lévogyre ; le même phénomène se produit après 8 heures pour le lactame dextrogyre. Leur température de fusion baisse lentement quand la durée de chauffage augmente.

g) Nous avons mis en évidence dans nos polymères la présence de groupement NH_2 par la couleur caractéristique des produits obtenus avec la ninhydrine et le sulfate de cuivre et le perchlorure de fer comme réactifs.

h) Le poids moléculaire des polymères obtenus dans les meilleures conditions a été de 2 600 à 2 800, ce qui correspond à un degré de polymérisation de 16 environ.

(*) Le polymère obtenu à l'aide du sodium est plus hygroscopique que le polymère obtenu à l'aide du lithium.



Les spectres I.R. de l'oxime (A) du lactame (B) et du polymère n° 24 (C) ont été effectués sur des solutions à 10% dans CCl_4

Le spectre de l'acide ϵ -amino β -isopropylheptanoïque (D) a été effectué sous forme de pastilles composées de 2 à 3 mg. de ce produit pour 402 mg. de KBr.

Fig. 7.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CARBONES GRAPHITABLES ET NON GRAPHITABLES (*)

Par NICOLE PLATZER-RIDEAU

INTRODUCTION

Le carbone existe à l'état naturel sous deux formes cristallines. Le diamant de structure cubique est métastable sous la pression atmosphérique. Dès 1847, Jacquelin (1) a observé que le diamant chauffé dans un arc se transforme en « coke ». Friedel et Ribaud (2) ont montré qu'en fait la transformation du diamant en graphite, forme cristalline stable du carbone, devient très rapide à partir de 1880°. Le graphite est hexagonal. La structure actuellement admise fut décrite pour la première fois par Bernal (3) en 1924, puis confirmée par Mauguin (4) et H. Ott (5). Dans les plans de plus forte densité les atomes de carbone sont régulièrement disposés aux sommets d'hexagones réguliers adjacents, la plus courte distance entre les centres de deux atomes de carbone ou côté de l'hexagone étant 1,415 Å. Ces plans sont superposés parallèlement les uns aux autres, distants de 3,35 Å. Chaque plan est décalé par rapport au précédent d'une translation égale à 1,415 Å parallèlement à un côté des hexagones. Pour la forme α le plan n° 3 est superposé au plan n° 1. Pour la forme β moins fréquente, mise en évidence par Laidler et Taylor (6) puis Lipson et Stokes (7), la transla-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(1) JACQUELIN, *Comptes rendus*, 1847, **24**, 1050.

(2) G. FRIEDEL et G. RIBAUD, *Comptes rendus*, 1924, **178**, 1126.

(3) J. D. BERNAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **106** [A], 749.

(4) C. MAUGUIN, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 1926, **49**, 32.

(5) H. OTT, *Ann. Physik*, 1928, **85**, 81.

(6) D. S. LAIDLER et A. TAYLOR, *Nature*, 1940, **146**, 130.

(7) H. LIPSON et A. R. STOKES, *Nature*, 1942, **149**, 328.

tion est répétée deux fois et c'est le quatrième plan qui se superpose au premier.

En dehors des formes cristallines bien définies, il existe de nombreuses formes de carbone dites « amorphes » et présentant en fait tous les degrés intermédiaires entre l'absence totale d'organisation et une structure très voisine du graphite. Nous citerons les carbones végétaux, le carbone de sucre, les coques, le carbone de cornue. Certains auteurs considèrent que tous ces carbones sont constitués de très petits cristaux de graphite dont l'extrême division entraîne des modifications importantes des propriétés physiques et chimiques. Nous citerons les travaux de Asahara ⁽⁸⁾ sur les spectres de Debye et Scherrer, Vaidyanathan ⁽⁹⁾ sur le magnétisme, U. Hofmann, E. Groll, W. Lemcke ⁽¹⁰⁾ sur la dureté et le pouvoir adsorbant, U. Hofmann et Lemcke ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ sur l'adsorption et l'activité catalytique, Werner Esch ⁽¹³⁾ sur la structure des carbones inactifs. D'autres auteurs, en particulier Nellensteyn ⁽¹⁴⁾ et Oswald ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ pensent qu'il existe deux variétés de carbone amorphe : l'une obtenue à partir des composés aliphatiques a une structure dérivée de celle du diamant, l'autre obtenue à partir des composés aromatiques a une structure voisine de celle du graphite. Roth ⁽¹⁷⁾ par contre, en mesurant les chaleurs de combustion du graphite α 7 832 c/g, du graphite β 7 856 c/g et des carbones amorphes 8 150 c/g obtient des valeurs nettement différentes. De même Simon ⁽¹⁸⁾ note lors de l'oxydation par voie humide une nette différence de réactivité entre le graphite et le carbone amorphe. H. L. Riley ⁽¹⁹⁾ observe également une différence très nette entre les vitesses d'oxydation par l'oxygène.

En 1942, Biscoe et Warren ⁽²⁰⁾ ont établi, en analysant les diagrammes de Debye et Scherrer, que la structure des carbones dits « amorphes » était réellement différente de celle du graphite. Les atomes de carbone sont groupés suivant le schéma hexagonal dans des plans d'étendue plus ou moins limitée. Ces plans se disposent parallèlement les uns aux autres en nombre variable pour former de petits feuillets mais l'assemblage hexagonal d'un plan n'est pas orienté par rapport à ceux des plans voisins. Les diagrammes de rayons X présentent seule-

⁽⁸⁾ G. ASAHARA, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, 1923, **1**, 23.

⁽⁹⁾ VAIDYANATHAN, *Indian J. Physics*, 1930, **5**, 559.

⁽¹⁰⁾ U. HOFMANN, E. GROLL et W. LEMCKE, *Z. Angew. Chem.*, 1931, **44**, 841.

⁽¹¹⁾ U. HOFMANN et W. LEMCKE, *Die Gasmasken*, 1933, **5**, 129.

⁽¹²⁾ U. HOFMANN et W. LEMCKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1928, **208**, 194.

⁽¹³⁾ W. ESCH, *Kautschuk*, 1936, **14**, 30.

⁽¹⁴⁾ F. J. NELLENSTEYN, *Chem. Weekblad*, 1925, **22**, 291.

⁽¹⁵⁾ M. OSWALD, *Chimie et Industrie*, 1930, **24**, 280.

⁽¹⁶⁾ M. OSWALD, *Chimie et Industrie*, 1931, n° spécial, 251.

⁽¹⁷⁾ W. A. ROTH, *Z. Angew. Chem.*, 1928, **41**, 273.

⁽¹⁸⁾ J. SIMON, *Comptes rendus*, 1923, **177**, 122.

⁽¹⁹⁾ H. L. RILEY, *J. Inst. Fuel*, 1937, **10**, 149.

⁽²⁰⁾ J. BISCOE et B. E. WARREN, *J. Applied Physics*, 1942, **13**, 364.

ment les raies correspondant à un réseau bidimensionnel. Cette structure est dite turbostratique. Elle a été confirmée par Bacon ⁽²¹⁾.

En 1951, R. E. Franklin ⁽²²⁾ a introduit la distinction entre carbones non graphitables et carbones graphitables. Dans les premiers, les feuillets de structure turbostratique sont enchevêtrés irrégulièrement, les atomes périphériques échangeant de fortes liaisons chimiques qui empêchent la transformation en graphite à haute température. Dans les seconds les feuillets sont parallèles entre eux ; les atomes périphériques des différents plans ne sont pas liés entre eux. Par chauffage à haute température (supérieure à 1 720°) ces carbones acquièrent une véritable structure graphitique tridimensionnelle. Le passage de la structure turbostratique à la structure graphitique est un phénomène discontinu.

Les carbones préparés à basse température, par exemple par décomposition ou pyrolyse d'un composé carboné ou par réaction chimique libérant du carbone, n'ont pas une structure graphitique. Ciusa ⁽²³⁾ a obtenu par décomposition thermique de l'hexaiodobenzène C_6I_6 une substance « analogue » au graphite mais de structure peu ordonnée. Gipson, Holohan et Riley ⁽²⁴⁾ font réagir le sodium sur l'hexachlorobenzène : le carbone formé est non graphitable. La première partie de notre travail est consacrée à l'étude de la préparation du carbone à basse température sous forte pression.

Avant la découverte des spectres de rayons X l'identification de la forme graphite du carbone avait été faite par une méthode chimique : la formation d'oxyde graphitique par action du réactif de Brodie ⁽²⁵⁾. Plus tard, Corriez ⁽²⁶⁾ étudiant diverses variétés noires du carbone a admis l'existence d'une gamme d'oxydes graphitiques correspondant aux structures des cristallites qui leur ont donné naissance. Maire ⁽²⁷⁾ a obtenu de l'oxyde graphitique avec les carbones non graphités à condition qu'ils soient graphitables. La formation d'oxyde graphitique est un des premiers exemples connus de réaction topochimique. On sait que le graphite donne lieu à d'autres réactions topochimiques en particulier formation de composés d'insertion avec les métaux alcalins, formation de sels acides avec les acides forts minéraux. Les carbones non graphités s'ils sont suffisamment organisés conservent une partie des propriétés géométriques du réseau du graphite. Dans la seconde partie de l'exposé nous étudierons dans quelle mesure les réactions topochi-

⁽²¹⁾ BACON, *Acta Crist.*, 1954, **7**, 359.

⁽²²⁾ R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc. London*, 1951, **209** [A], 196.

⁽²³⁾ R. CIUSA, *Gaz. Chim. Ital.*, 1922, **52** [11], 130.

⁽²⁴⁾ L. GIPSON, HOLOHAN et RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1946, **4**, 456.

⁽²⁵⁾ B. C. BRODIE, *Phil. Trans.*, 1859, **149**, 249.

⁽²⁶⁾ P. CORRIEZ, *Thèse Paris*, 1937.

⁽²⁷⁾ J. MAIRE, *Comptes rendus*, 1951, **232**, 61.

miques du carbone sous la forme graphite peuvent être obtenues dans le cas des carbones non graphités. Un dernier chapitre est consacré à l'étude de l'application de ces réactions à la détermination de la structure de certaines formes de carbone : carbones préparés à basse température, carbone formé par décomposition du carbure de calcium, carbone obtenu par transformation du diamant.

PREMIÈRE PARTIE

FORMATION DU CARBONE A BASSE TEMPÉRATURE

CHAPITRE PREMIER

Production du carbone par réaction chimique.

La densité du carbone est d'autant plus forte que sa structure est plus proche de celle du graphite. Les carbones noirs ont la plus faible densité 1,5 à 1,8 ; celle des carbones graphitables est de l'ordre de 2. Le graphite naturel a une densité de 2,26. On peut espérer que l'action d'une forte pression favorise la formation du produit le plus dense.

Nous avons choisi pour préparer le carbone la réaction entre le chlorure de Julin ou hexachlorobenzène et le nickel réduit :



Cette réaction présente les avantages suivants : le chlorure de Julin possède un noyau aromatique avec six substituants identiques. L'halogène ne risque pas de former des ponts entre les anneaux benzéniques contrairement à ce qui se passe avec des atomes tels que O ou N. Le nickel peut être obtenu facilement sous des formes réduites actives : nickel de Raney, nickel de Sabatier. Sous pression atmosphérique lorsque l'on chauffe un mélange d'hexachlorobenzène et de nickel réduit, il se forme du carbone très divisé. Nous avons réalisé la réaction sous pression allant jusqu'à 7 000 kg/cm², en utilisant une pastilleuse en acier.

Mode opératoire. — Le nickel Raney est préparé selon la méthode classique de Vavon. Il est conservé sous alcool. L'hexachlorobenzène peu soluble à froid dans l'alcool est ajouté à la suspension de nickel. On décante et le mélange pâteux aussi homogène que possible est

introduit dans la pastilleuse. L'alcool est éliminé lorsque l'on place la pastilleuse sous pression entre les plateaux d'une presse hydraulique. La pression est maintenue constante pendant la durée de l'expérience. A froid aucune réaction ne se produit ; il faut chauffer. Par exemple $P = 4\,350 \text{ kg/cm}^2$, $t = 150^\circ$. Après 24 heures on arrête le chauffage et, après refroidissement, la pastille compacte est démoulée et brisée. Le chlorure de Julin en excès est éliminé par sublimation sous vide à basse température. La sublimation doit être très lente sinon le carbone est entraîné par les vapeurs lourdes d'hexachlorobenzène. La poudre brune résiduelle contient outre le carbone formé, du chlorure de nickel et un excès de nickel n'ayant pas réagi, plus ou moins oxydé. Le nickel de Raney n'est jamais totalement exempt d'alumine et l'on retrouve cette impureté. Nous avons réalisé les diverses conditions expérimentales résumées dans le tableau I.

TABLEAU I

Numéros. . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Températures $^\circ\text{C}$	100	150	150	300	400	400	500	400
Durée (heures) .	24	24	94	24	expl.	24	expl.	24
P kg/cm^2 . .	1 450	4 350	4 350	4 350	2 900	5 800	5 800	7 250

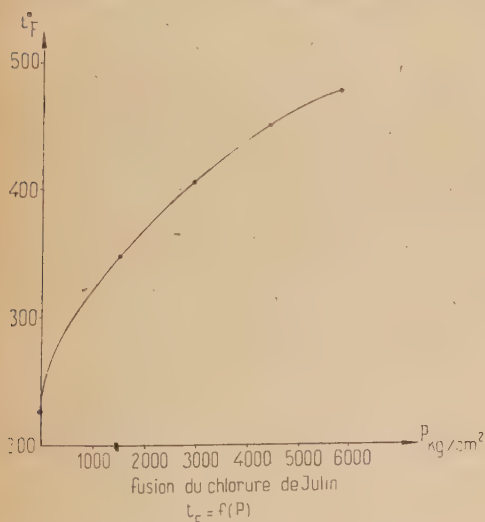


Fig. 1.

cette température t_F en fonction de la pression (fig. 1). Nous avons

La description de l'expérience donnée plus haut reste valable pour tous les cas sauf les nos 5 et 7. Dans ces deux cas, nous avons observé dès le début de l'expérience une explosion. C_6Cl_6 présente au moment de la fusion une forte augmentation de volume : les densités sont $d_{23^\circ} = 2,044$ et $d_{236^\circ} = 1,569$ avec $F = 227^\circ$. Les variations de pression modifient donc de façon très importante la température de fusion. Nous avons déterminé la courbe donnant

vérifié que l'explosion se produit chaque fois que la température atteint dès le début de l'expérience la valeur t_F correspondant à la pression utilisée. La réaction sous pression entre le nickel solide et le chlorure de Julin liquide est très vive. Après l'explosion, la pastilleuse contient une poudre brune peu agglomérée.

Purification du carbone. — La purification est difficile si l'on veut éviter de chauffer à température élevée le produit formé. Après attaque avec un acide concentré (acide chlorhydrique, nitrique ou encore eau régale) à ébullition pendant plusieurs heures puis lavages répétés à l'eau distillée le carbone contient encore 10 p. 100 de cendres, principalement du chlorure de nickel et de l'alumine. On n'améliore pas sensiblement la pureté du carbone en répétant cette même attaque une seconde fois.

Une fusion alcaline avec un mélange soude potasse, suivie de lavages avec des solutions de bases de plus en plus diluées puis finalement à l'eau distillée, élimine une quantité importante d'impuretés. Le taux de cendres est alors 2 p. 100. Mais ce procédé d'attaque trop brutal fait passer une partie notable du carbone à l'état colloïdal et altère sensiblement la structure du reste du carbone.

Pour obtenir une purification convenable sans détruire en partie le carbone, il faut traiter à 900° par un courant de chlore. Après une attaque de 4 heures le taux de cendres devient inférieur à 1 p. 100. On termine la purification en chauffant sous vide au rouge sombre. Cette méthode présente l'inconvénient d'un recuit du carbone à 900° .

Le rendement en carbone par rapport à l'hexachlorobenzène mis en jeu est très faible, de l'ordre de 1 à 5 p. 100. Lorsque la réaction se produit avec fusion de C_6Cl_6 et explosion, le rendement est nettement plus élevé 10 à 20 p. 100.

AUTRES EXPÉRIENCES. — 1° Avec l'hexachlorobenzène. On remplace le nickel de Raney par du nickel de Sabatier. Ce nickel étant moins finement divisé, le rendement est très faible mais le carbone obtenu est purifié facilement par simple attaque acide.

2° Avec l'hexachloroéthane. Nous avons également essayé de remplacer C_6Cl_6 aromatique par C_2Cl_6 aliphatique. C_2Cl_6 réagit même à froid avec le nickel de Raney. Il faut refroidir fortement le mélange avant de faire la pastille sous pression. La réaction réalisée sous pression à température inférieure à la température de fusion de C_2Cl_6 a fourni du carbone très divisé.

Les différents carbones préparés sous pression se présentent sous forme d'une poudre noire très ténue. Leur aspect rappelle beaucoup celui des carbones noirs actifs.

Spectres de rayons X. — Le graphite bien cristallisé donne suivant la méthode de Debye et Scherrer un cliché de diffraction de rayons X caractéristique composé de raies fines. La raie 00.2 permet de calculer la distance d entre les plans correspondants $d_{00.2} = 3,354 \text{ \AA}$. Cette distance varie en fonction des dimensions des cristallites. R. Franklin⁽²⁸⁾ a montré pour les carbones partiellement graphités que la distance d est fonction de p proportion de plans non orientés.

On a :

$$d = 3,440 - 0,086 (1 - p^2)$$

$1 - p$ est le taux de graphitation.

Pour les carbones non graphitiques $d_{00.2}$ est supérieure à 3,440 et par conséquent $1 - p = 0$.

Pour tous les carbones que nous avons préparés $d_{00.2}$ est supérieure à 3,440 même si ces carbones ont préalablement subi un traitement thermique à 2500°. Ils doivent donc être considérés comme non graphités et peu organisés.

Réaction de Brodie. — Le graphite oxydé par le chlorate de potassium dans l'acide nitrique fumant (réactif de Brodie) est transformé en oxyde graphitique jaune translucide. L'oxyde graphitique éclairé en lumière polarisée fait tourner le plan de polarisation et au microscope entre nicols croisés il apparaît sous forme de lamelles brillantes.

Les divers échantillons de carbone préparés à partir de l'hexachlorobenzène ont été soumis à l'action du réactif de Brodie à 60° pendant 24 heures puis observés au microscope polarisant. Pour obtenir une réaction complète dans le cas du graphite l'attaque doit être répétée plusieurs fois.

Pour les carbones préparés à basse température, une partie importante de l'échantillon est totalement brûlée en quelques heures. Après 24 heures le carbone non détruit présente une couleur jaune à l'extérieur des grains et brune à l'intérieur. Après une seconde attaque il devient totalement jaune mais observé entre nicols croisés il ne rétablit pas la lumière. Le produit jaune lavé puis séché est décomposé par action de la chaleur et donne une poudre noire sans déflagration nette contrairement à ce que l'on observe pour l'oxyde graphitique vrai. La proportion de carbone transformé et non brûlé est toujours faible; elle est maxima pour les échantillons 4, 6 et surtout 8 préparés aux températures et pressions les plus élevées. Pour le n° 8 les plaquettes jaunes sont plus développées et la transformation en produit translucide n'est totale qu'après trois attaques. L'échantillon préparé en remplaçant le

(28) R. E. FRANKLIN, *Acta Cris.*, 1951, 4, 253.

nickel Raney par du nickel de Sabatier forme des lamelles translucides plus étendues que les précédentes. Les échantillons 5 et 7 brûlent peu à peu sans devenir translucides. Une réaction trop rapide est donc défavorable à l'élaboration d'une structure ordonnée. De même le carbone formé à partir de l'hexachloroéthane est oxydé très rapidement sans résidu solide. L'absence de cycle dans le composé initial entraîne l'absence d'organisation de la structure.

Si le carbone a été purifié par chauffage à 900° dans un courant de chlore il est oxydé plus lentement par le réactif de Brodie. La proportion de lamelles jaunes insolubles est plus élevée et sur certaines d'entre elles on note l'apparition de points brillants en lumière polarisée entre nicols croisés. Un échantillon a été chauffé à $2\,100^{\circ}$ pendant 5 heures, un autre à $2\,500^{\circ}$ quelques minutes. Sur les plaquettes jaunes les plages qui font tourner le plan de polarisation de la lumière sont plus étendues. Les carbones provenant des expériences 5 et 7 avec l'hexachlorobenzène ou des expériences avec l'hexachloroéthane sont brûlés intégralement même après traitement thermique.

Les carbones graphitables mais non graphités, par exemple le carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinyle à $1\,000^{\circ}$ peuvent être transformés en oxyde graphitique. Nous avons vérifié que cet oxyde graphitique fait tourner le plan de polarisation de la lumière. Par contre, si la pyrolyse du chlorure de polyvinyle est effectuée à 700° ou à 800° une partie du carbone brûle dans le réactif de Brodie et le résidu solide jaune n'agit pas sur la lumière polarisée. Si la pyrolyse est effectuée à 900° le carbone fournit une quantité importante d'oxyde graphitique dont la moitié environ fait tourner le plan de polarisation de la lumière. H. Brusset ⁽²⁹⁾ en étudiant certaines propriétés physiques en particulier la conductivité électrique en fonction de la température à laquelle un carbone a été préparé avait déjà signalé une discontinuité à $1\,000^{\circ}$. L'apparition de l'anisotropie optique de l'acide graphitique est un nouvel exemple indiquant une prégraphitisation. Les carbones préparés à partir de l'hexachlorobenzène atteignent seulement partiellement ce stade d'évolution.

CHAPITRE II

Production du carbone par pyrolyse d'un composé carboné.

Pour préparer à basse température un carbone partiellement organisé nous venons de voir qu'il faut partir d'un composé aromatique. On retrouve ce fait en étudiant la pyrolyse sous atmosphère inerte des

⁽²⁹⁾ H. BRUSSET, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D. 49.

hexaalcools. A partir de l'inosite cyclique, il se forme un carbone gris, tendre. Le carbone de la mannite ou de la dulcite linéaires est au contraire noir et très dur.

Spectres de rayons X. — Lorsque le carbone de l'inosite a été chauffé à $2\ 100^{\circ}$ le spectre de rayons X présente des bandes larges mais peu diffuses à la place des raies 00.2 et 10.0, ce qui montre un début d'organisation : feuillets grossièrement parallèles mais désorientés.

Le carbone de la mannite donne par contre un spectre correspondant à un noir complètement désorganisé.

Réaction de Brodie. — Le carbone de l'inosite brûle très rapidement dans le réactif de Brodie. Les quelques lamelles jaunes formées n'agissent pas sur le plan de polarisation de la lumière. Si on lui fait subir un traitement thermique à $2\ 100^{\circ}$, ce carbone devient plus résistant mais l'oxyde graphitique formé en plus grande quantité est toujours sans action sur la lumière polarisée.

L'attaque du carbone de la mannite est très difficile. Les grains à cassure conchoïdale brûlent peu à peu sans former de plaquettes jaunes translucides, l'attaque débutant à l'extérieur des grains. On observe un processus analogue pour le carbone de sucre non graphitable.

CONCLUSION

Les carbones préparés à basse température sont tous peu ordonnés. La présence d'un cycle aromatique dans le composé carboné qui est utilisé pour leur préparation ainsi que l'action d'une forte pression exercée au moment où se forme le carbone favorise une certaine organisation de la structure.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTIONS CHIMIQUES DES CARBONES NON GRAPHITÉS ET PARTIELLEMENT GRAPHITÉS

Les carbones non graphités (graphitables ou non) conservent par rapport au réseau du graphite la propriété suivante : le groupement des atomes de carbone suivant le schéma hexagonal dans des plans sensi-

blement parallèles. Les premiers seulement possèdent une deuxième propriété très importante : les plans faiblement liés entre eux sont susceptibles de s'écarter. Nous avons cherché si ces différents carbones peuvent donner lieu aux réactions topochimiques du graphite et dans quelle mesure réciproquement l'étude de ces réactions peut nous renseigner sur la structure d'un carbone. Nous avons utilisé pour cette étude les produits définis ci-dessous.

Carbones graphitables. — La pyrolyse à 1000° du chlorure de polyvinyle (R. Franklin ⁽³⁰⁾) produit un carbone graphitable mais non graphité. Des échantillons de ce produit ont été chauffés sous vide à des températures comprises entre 1000° et 2100° pendant 4 heures. Ils sont désignés par la notation C. Polyvinyle $t_p \dots^{\circ}$. Ceux pour lesquels t_p est supérieure à 1720° ont subi un début de graphitisation.

Nous avons aussi utilisé divers coques de pétrole. L'un d'eux préparé à 1200° a ensuite été chauffé à 1700° , 1950° et 2100° . Deux autres échantillons de provenance distincte avaient été partiellement graphités à 2200° et 2400° . Les taux de graphitisation déterminés selon la méthode de R. Franklin sont 0,10 et 0,44. Ils sont désignés par la notation Coke de pétrole $t_p \dots^{\circ}$.

Carbones non graphitables. — Le carbone obtenu par pyrolyse du saccharose en atmosphère inerte n'est pas graphitable. Des échantillons ont été chauffés à 1000° , 1600° et 2100° pendant 4 heures. Ils sont désignés par la notation C sucre $t_p \dots^{\circ}$. La pyrolyse du chlorure de polyvinylidène à 1000° fournit également un carbone non graphitable. Un échantillon a été chauffé 4 heures à 2100° ; ces produits ont pour notation C. Polyvinylidène $t_p \dots^{\circ}$.

CHAPITRE PREMIER

Réaction des carbones non graphités avec les métaux alcalins.

Le potassium, le rubidium et le césium forment avec les graphites naturels et artificiels des composés d'insertion de formule C_8M , $C_{24}M$ et $C_{36}M$. La structure cristalline des composés a été déterminée par

⁽³⁰⁾ R. E. FRANKLIN, *Acta Cris.*, 1950, 3, 107.

Schleede et Wellmann ⁽³¹⁾ à partir des spectres de rayons X et par Hérold ⁽³²⁾ par voie chimique. W. Rüdorff ⁽³³⁾ a confirmé la structure suivante : les atomes de métal écartent les plans 00.2 et prennent place régulièrement dans un plan intercalé entre les deux plans 00.2 voisins. La structure des plans 00.2 du graphite n'est pas modifiée. Dans C_8K par exemple chaque intervalle entre les plans 00.2 est occupé par des atomes de potassium qui se placent au-dessus d'un hexagone sur deux. La répartition est schématisée (fig. 2). Dans $C_{24}K$ on trouve des atomes de potassium dans un intervalle sur deux seulement.



Fig. 2. — Composé d'insertion du graphite avec l'acide sulfurique ou avec les métaux alcalins.

A. Action du potassium sur les carbones non graphités. — Nous avons utilisé la méthode décrite par Hérold dans le cas du graphite : détermination d'une isobare du système graphite-potassium. Le tube laboratoire est indiqué sur la figure 3. Le métal, en excès, est amené par distillation au contact du carbone. On scelle sous vide en 2 puis en 3. Le tube est placé dans un ensemble de deux fours accolés, l'extrémité B dans le four n° 1 maintenu à température fixe t_1 , l'autre extré-

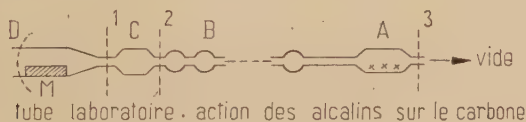


Fig. 3.

mité A dans le four n° 2 dont la température t_2 est réglable. t_2 est supérieure à t_1 . Selon le principe de la paroi froide, il s'établit dans le tube une pression égale à la tension de vapeur du métal à t_1 . A l'équilibre cette pression est égale à la tension de dissociation du composé carbone-potassium à t_2 . On détache en B la première ampoule où s'est rassemblé le métal libre puis le tube est replacé dans le four. Après chaque équilibre à température t_2 de plus en plus élevée on détache une ampoule contenant le métal libre que l'on dose par acidimétrie. On

⁽³¹⁾ A. SCHLEEDE et M. WELLMAN, *Z. Phys. Chem.*, 1932, **B 18**, 1.

⁽³²⁾ A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 1951, **232**, 838.

⁽³³⁾ W. RÜDORFF, *Z. Anorg. Chem.*, 1954, **277**, 156.

dose finalement le métal combiné au carbone et l'on détermine la courbe isobare $C/K = f(\Delta t)$ C/K étant le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes de potassium et $\Delta t = t_2 - t_1$. Tous les carbones non graphités forment avec le potassium une bouillie argentée. Après élimination sous vide de l'excès de métal on obtient des produits diversement colorés suivant l'échantillon de carbone utilisé, contenant tous du potassium. Nous étudierons séparément les carbones graphitables et les carbones non graphitables.

Carbones graphitables. — Le carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinyle à 1000° se présente sous forme de petits fragments gris compacts mais peu durs, de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur et quelques millimètres carrés de surface. La vapeur de potassium ou le métal liquide provoquent un fort gonflement et l'éclatement des particules de carbone. Ce phénomène observé également pour le graphite est dû à l'écartement des plans 00.2. Il est plus accentué pour le carbone graphitable. Après élimination de l'excès de potassium on obtient une poudre marron brun, très inflammable à l'air. Le composé C_8K correspondant dans le cas du graphite est jaune mordoré. En chauffant davantage on observe un nouveau départ de potassium et l'on revient à la couleur grise initiale sans que l'on puisse identifier un second produit coloré analogue au composé $C_{24}K$ bleu acier du graphite. La figure 4 nous permet de comparer les courbes obtenues *a* pour le graphite, *b* pour le carbone graphitable. Les deux paliers A et C,

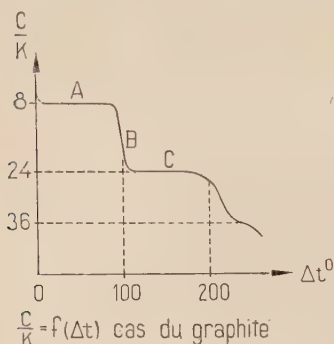


Fig. 4 a.

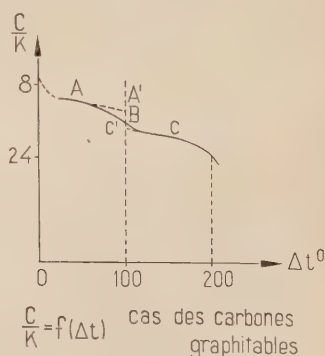


Fig. 4 b.

horizontaux sur la courbe *a*, relatifs respectivement aux composés définis C_8K et $C_{24}K$ sont inclinés sur la courbe *b* et plus courts. Le segment B quasi vertical sur la courbe *a* est très incliné sur la courbe *b*. Ces résultats peuvent être interprétés en admettant l'existence simultanée d'une insertion et d'une adsorption de potassium dans le carbone

non graphité. L'élimination continue du métal adsorbé entraîne l'inclinaison des paliers. Si l'on prolonge les paliers A et C jusqu'à leur intersection avec la droite d'abscisse 100° on délimite entre A' et C' un segment de droite correspondant en première approximation au départ du potassium inséré au moment où le composé le plus riche en métal n'étant plus stable, le deuxième composé se forme. On peut avoir une évaluation de l'importance du phénomène d'insertion en supposant arbitrairement qu'une fraction x C de l'échantillon de carbone permet uniquement l'insertion, la fraction $(1-x)$ C permettant uniquement l'adsorption de N atomes de potassium. On a alors :

$$\text{en A'} \quad \left(\frac{C}{K}\right)_{A'} = \frac{C}{x\frac{C}{8} + N} \quad \text{en C'} \quad \left(\frac{C}{K}\right)_{C'} = \frac{C}{x\frac{C}{24} + N}$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{12 \left[\left(\frac{C}{K}\right)_{C'} - \left(\frac{C}{K}\right)_{A'} \right]}{\left(\frac{C}{K}\right)_{A'} \left(\frac{C}{K}\right)_{C'}}$$

Pour le carbone du chlorure de polyvinyle préparé à 1 000° on trouve :

$$\left(\frac{C}{K}\right)_{A'} = 12,5; \quad \left(\frac{C}{K}\right)_{C'} = 17,5 \quad \text{d'où} \quad x = 0,27.$$

Il est évident qu'en réalité les phénomènes sont plus complexes et en particulier le rapport C/K est statistique et dépend du nombre de plans parallèles.

La figure 5 a représente la courbe $C/K = f(\Delta t)$ pour le C. Polyvinyle 1 000°. L'échantillon de carbone utilisé a été obtenu en réunissant les produits de quatre opérations distinctes de pyrogénéation. Après broyage sommaire ce carbone a été purifié en le chauffant 5 heures à 1 000° dans un courant d'azote. Les valeurs de C/K sont reproductibles à mieux de 5 p. 100 près dans la région des deux paliers. Pour deux échantillons provenant d'opérations distinctes de pyrogénéation on observe un déplacement vertical de la courbe, les différences entre les valeurs de C/K prises au milieu des paliers pouvant atteindre 10 p. 100. Ceci correspond à des variations du pouvoir adsorbant des carbones.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DU CARBONE. — Nous avons utilisé la réaction carbone potassium pour suivre l'évolution de la structure du carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinyle à 1 000° lorsqu'on le soumet à des températures t_p comprises entre 1 000° et 2 100°. On observe qualitativement que la couleur du produit obtenu après élimination de l'excès de potassium en maintenant une différence de température $\Delta t = 50^\circ$ dépend de la température t_p (tableau II). La

couleur de plus en plus claire et vive se rapproche du jaune mordoré du composé C_8K des graphites artificiels. De plus pour les échantillons préparés à t_p au moins égale à 1800° on peut identifier par sa couleur bleu sombre le deuxième composé stable lorsque Δt est comprise entre 100° et 200° .

TABLEAU II

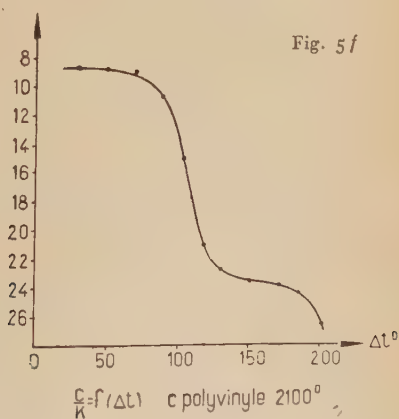
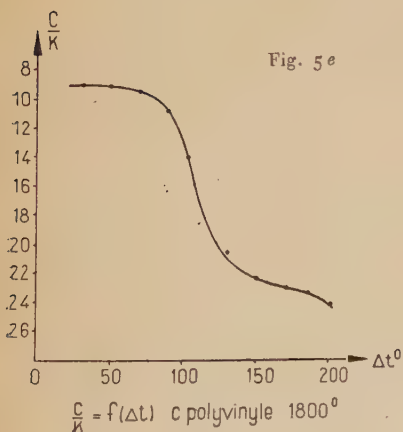
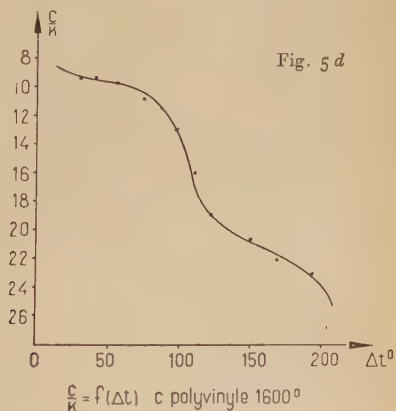
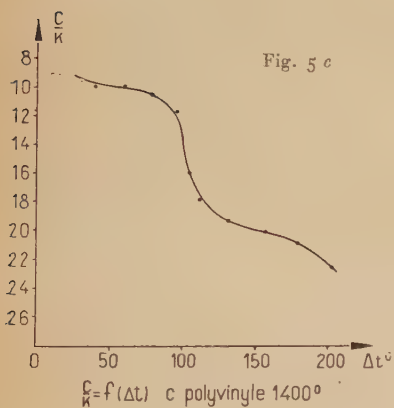
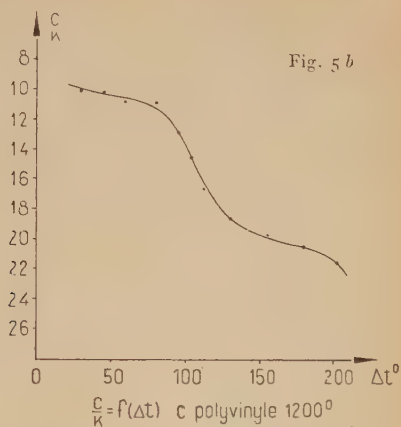
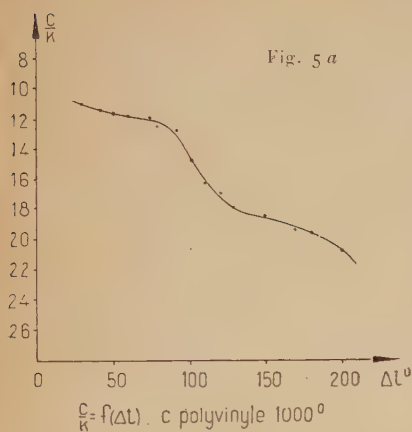
t_p°	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 100
	Marron brun	Marron roux	Marron roux	Roux	Rouge	Rouge-jaune

Les courbes $C/K = f(\Delta t)$ ont été tracées pour diverses températures t_p . Elles sont représentées sur la figure 5 *a* à *f*. Lorsque t_p a été de plus en plus élevée les courbes se modifient progressivement et se rapprochent de la courbe graphite-potassium. La reproductibilité des résultats expérimentaux s'améliore. Les valeurs de C/K pour les courbes *e* et *f* sont déterminées à 2 p. 100 près. L'adsorption diminue : les paliers sont de moins en moins inclinés. L'insertion augmente : l'écart entre les valeurs de C/K déterminées au milieu des paliers s'accroît. On a une mesure approximative des deux phénomènes en déterminant $(C/K)_{A'}$ et $(C/K)_{C'}$ et en calculant x (tableau III).

TABLEAU III

t_p°	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 100
$C/K_{A'}$	12,5	11,3	10,4	10,0	9,6	8,8
$C/K_{C'}$	17,5	17,8	18,4	18,8	20,4	23,0
x	0,27	0,38	0,43	0,56	0,66	0,84

INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE. — Tous les résultats précédents ont été établis pour des carbones de granulométrie moyenne (de l'ordre de 0,1 mm). Nous avons cherché si une granulométrie très fine avait une influence sur l'insertion et l'adsorption du potassium. Un coke de pétrole de dimensions comprises entre 0,04 et 0,05 mm, préparé à 1200° est très adsorbant. La courbe $C/K = f(\Delta t)$ a une forme très aplatie et la préci-



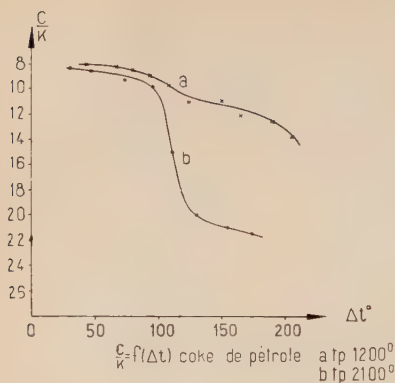


Fig. 6.

sion des mesures est médiocre. Par contre si l'on chauffe ce carbone à 2 100° pendant 4 heures, il devient beaucoup moins adsorbant et la courbe a alors la même forme que pour les carbones moins divisés. Les deux courbes sont représentées sur la figure 6. Pour les carbones très finement divisés et préparés à basse température, l'adsorption est prépondérante et masque en grande partie le phénomène d'insertion.

RELATIONS AVEC LES PHÉNOMÈNES DE GRAPHITATION ET PRÉGRAPHITATION.

— Par étude des spectres de rayons X, R. Franklin a montré que, dans un carbone chauffé à température de plus en plus élevée, on observe d'abord un développement des plans 00.2 ainsi que l'augmentation du nombre de plans constituant chaque feuillet turbostratique. Ceci se traduit pour les composés d'insertion par une augmentation continue du taux de potassium inséré. A partir de 1 720° se produit l'orientation des assemblages hexagonaux de chaque plan par rapport à ceux des plans voisins, le réseau devenant triplement périodique. Ce phénomène discontinu constitue la graphitation proprement dite. Pour rechercher si l'on observe une semblable discontinuité dans la réaction carbone potassium, on peut tracer la courbe donnant en fonction de t_p la valeur du rapport C/K pour $\Delta t = 50^\circ$ (fig. 7). Elle est régulière et ne présente au voisinage de $t_p = 1\,720^\circ$ aucun point singulier. On a fait figurer sur la courbe outre les valeurs correspondant au carbone du chlorure de polyvinyle, deux valeurs relatives à des cokes de pétrole partiellement graphités.

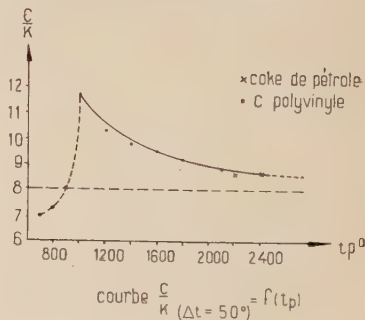


Fig. 7.

Coke de pétrole t_p 2 200° (taux de graphitation 0,10) :

$$\frac{C}{K}_{\Delta t=50^\circ} = 8,7 \quad \frac{C}{K}_{\Delta t=150^\circ} = 25.$$

Coke de pétrole t_p 2 400° (taux de graphitation 0,44).

$$\frac{C}{K}_{\Delta t=50^\circ} = 8,6 \quad \frac{C}{K}_{\Delta t=150^\circ} = 26.$$

Quantitativement on n'observe donc aucune discontinuité au début de la graphitisation. On a seulement une indication qualitative : la couleur bleu sombre du deuxième composé n'apparaît que pour les carbones ayant été préparés à 1800° au moins, c'est-à-dire partiellement graphités.

Par ailleurs, une prégraphitisation au voisinage de 1000° a été signalée à propos de diverses propriétés physiques ou chimiques. Pour mettre en évidence éventuellement ce phénomène nous avons préparé à partir du chlorure de polyvinyle des échantillons à des températures t_p inférieures à 1000° . Ces produits réagissent avec le potassium d'une manière semblable à ceux préparés à température plus élevée mais l'adsorption joue un rôle prépondérant. Les valeurs de C/K peu reproductibles se placent très en dehors de la courbe $C/K_{\Delta t=50^{\circ}} = f(t_p)$ (fig. 7). La structure est peu organisée.

En résumé les carbones non graphités mais graphitables forment avec le potassium des composés d'insertion et retiennent en outre du métal par adsorption. Cette réaction permet d'étudier la prégraphitisation puis l'évolution de la structure du carbone chauffé à température de plus en plus haute mais donne seulement une indication qualitative sur le début de la graphitisation.

Carbones non graphitables. — Le carbone de sucre préparé par décomposition thermique du saccharose pur à l'abri de l'air a été ensuite chauffé à 1000° plusieurs heures dans l'azote très pur. Il est constitué de petits grains noirs, brillants à cassure conchoïdale, très durs. Lorsque l'on distille du potassium sur ce carbone la vapeur ne semble produire aucun effet observable à l'œil. Le métal fondu mouille difficilement la surface des grains

et ne provoque aucun gonflement ni désagrégation des grains. Lorsque l'on élimine l'excès de potassium avec une différence de température $\Delta t = 30^{\circ}$ le carbone présente le même état macroscopique qu'avant l'expérience : même couleur noire brillante, même granulométrie. Mis en présence d'air le produit ne brûle pas. L'analyse montre cependant la présence de potassium dans le carbone. La courbe $C/K = f(\Delta t)$ est représentée sur la figure 8 a. Elle diffère totalement des courbes obtenues pour les carbones graphitables. Elle

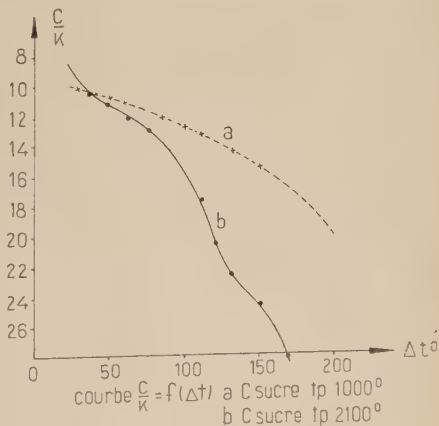


Fig. 8.

ne présente ni discontinuité au voisinage de $\Delta t = 100^\circ$, ni palier. Les valeurs de C/K sont reproductibles à 5 p. 100 près pour deux échantillons différents.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DU CARBONE. — Un échantillon de ce carbone a été chauffé à $2\,100^\circ$ pendant 4 heures sans changer d'aspect. La vapeur de potassium provoque sur ce produit l'apparition d'une couleur bleue puis rouge vif mais il ne se produit aucun gonflement. Le métal liquide mouille toujours difficilement la surface. La courbe $C/K = f(\Delta t)$ tracée sur la figure 8 b présente un changement de direction peu prononcé au voisinage de $\Delta t = 100^\circ$ mais les paliers n'existent pas et on trouve seulement deux points d'inflexion. La teneur en potassium du produit rouge est plus faible que celle des composés analogues des carbones graphitables $C/K = 11,4$ au lieu de 8,8 pour $\Delta t = 50^\circ$. Il semble donc que la transformation du carbone soit très limitée.

Ces résultats laissent prévoir une importance considérable de l'état de surface. La vérification a été faite de la manière suivante : un échantillon préparé à $1\,000^\circ$ a été tamisé de manière à conserver deux fractions, A de granulométrie supérieure à $0,315\text{ mm}$ (refus du tamis 26 AFNOR), B de granulométrie inférieure à $0,040\text{ mm}$ (tamis 17 AFNOR). Ces deux fractions ont été chauffées simultanément à $2\,100^\circ$. La fraction A est ensuite divisée en deux parties, l'une A_1 conservée telle quelle, l'autre A_2 broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie identique à celle de B. On fait agir le potassium sur les trois échantillons A_1 , A_2 et B puis l'excès de métal est éliminé en utilisant une différence de température $\Delta t = 60^\circ$. A_1 et B donnent des produits homogènes de couleur rouge un peu moins brillante pour B. A_2 au contraire donne un produit hétérogène brun avec des points brillants rouges. On peut conclure que la surface des grains est seule modifiée par action d'une température élevée et donne des produits colorés avec le potassium. L'intérieur des grains n'est pas modifié et on peut ainsi expliquer l'absence de paliers sur la courbe $C/K = f(\Delta t)$. Exposé à l'air le produit rouge devient bleu puis noir mais ne s'enflamme pas même pour une composition $C/K = 10,7$. Le métal paraît fortement engagé dans l'édifice structural du carbone et protégé contre l'action de l'air. L'augmentation de poids à l'air ou même en présence d'oxygène est très lente. Un échantillon de composition $C/K = 17$ et pesant $0,1136\text{ g}$ est laissé à l'air pendant 30 minutes. Son poids augmente de $1,6\text{ mg}$ au lieu de $4,4\text{ mg}$ pour former K_2O avec tout le potassium. En présence d'eau par contre on note un fort échauffement et un dégagement gazeux, mais nous n'avons jamais décelé la présence d'acétylène qui indiquerait la formation d'un carbure vrai.

Les mêmes observations ont pu être faites avec un autre carbone non

graphitable, le carbone obtenu par pyrolyse du chlorure de polyvinylidène. Ce carbone est lui aussi noir brillant et dur mais il a une densité apparente plus faible que le carbone de sucre. On a simplement noté une adsorption de potassium plus importante dans ce carbone beaucoup plus poreux que le carbone de sucre. Les courbes $C/K = f(\Delta t)$ sont représentées sur la figure 9 a (t_p 1 000°), b (t_p 2 100°).

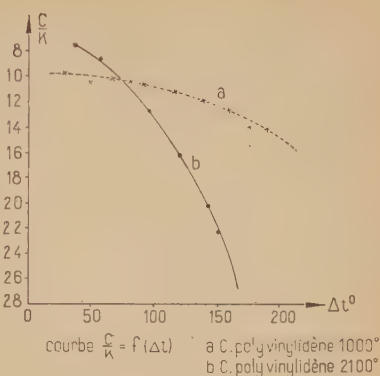


Fig. 9.

INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE. — Les valeurs de C/K varient notablement avec la granulométrie de l'échantillon. On a par exemple :

Granulométrie	23 (module AFNOR) 0,16 mm	17 (AFNOR) 0,04 mm
$C/K_{\Delta t=60^\circ}$ (t_p 1 000°) . .	11	10,2
» (t_p 2 100°) . .	12,2	10,7

Les carbones actifs sont généralement non graphitables. Le noir d'acétylène, extrêmement divisé, adsorbe très fortement le potassium. Il devient un peu moins adsorbant après avoir été chauffé à 2 100° mais la courbe $C/K = f(\Delta t)$ ne présente aucune discontinuité.

Les carbones non graphitables ne donnent pas de composés d'insertion avec le potassium. Ils retiennent fortement le métal probablement dissimulé dans les nombreuses lacunes des cristallites. A haute température les couches d'atomes situées à l'extérieur des grains subissent un réarrangement suivant la structure graphitique mais ce phénomène ne peut s'étendre à toute la masse du grain par suite des fortes liaisons échangées entre les atomes périphériques des différents feuillets.

B. Action du sodium sur les carbones non graphités. — Fredenhagen et Cadenbach⁽³⁴⁾ qui, les premiers, avaient décrit l'action des métaux alcalins sur le carbone indiquaient que le sodium ne réagit pas avec le graphite mais réagit avec le noir de fumée. Ce carbone n'est pas graphité. Nous avons constaté que le sodium mouille très difficilement les carbones graphitables. Il n'y a ni gonflement des particules ni changement de couleur ; il n'y a donc pas insertion. Le sodium est

⁽³⁴⁾ K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, *Z. Anorg. Chem.*, 1926, **158**, 249 ; *idem*, 1929, **178**, 353.

moins facile à distiller que le potassium et il faut utiliser une différence de température Δt assez élevée pour l'éliminer. Pour le coke de pétrole chauffé préalablement à $2\ 100^\circ$ on trouve $C/Na = 69$ pour $\Delta t = 92$. Cette faible quantité de sodium peut correspondre à une légère adsorption.

Les carbones non graphitables, carbone de sucre, carbone du chlorure de polyvinylidène ou noir de fumée adsorbent un peu plus de métal. Pour le carbone de sucre par exemple on trouve $C/Na = 50$ pour $\Delta t = 110^\circ$.

En résumé Na ne forme avec les carbones non graphités aucun composé d'insertion.

C. Action du césium sur les carbones non graphités. — Le césium réagit sur le graphite d'une manière identique à celle du potassium. Les plans sont un peu plus écartés et les composés sont stables dans un plus large intervalle de température. La limite de stabilité pour C_8Cs correspond pour $t_1 = 250^\circ$ à $\Delta t = 338^\circ$.

Le carbone du chlorure de polyvinyle, graphitable, forme des composés d'insertion avec un gonflement très important des particules de carbone. Ces composés brûlent à l'air beaucoup plus vivement que ceux obtenus avec le potassium. Les colorations sont identiques à celles observées avec le potassium. Les valeurs du rapport C/Cs pour $\Delta t = 90^\circ$ montrent une adsorption un peu plus forte.

t_p . . .	$1\ 200^\circ$	$1\ 600^\circ$	$1\ 800^\circ$	$2\ 100^\circ$
C/Cs . . .	8,65	8,55	8,2	7,8

Le carbone de sucre, non graphitable, est difficilement mouillé par le césium fondu. Il ne gonfle pas, il y a seulement adsorption de métal. A l'air on observe un échauffement lent mais pas de combustion vive. La surface des grains se colore en rouge dans la vapeur de césium si le carbone a été chauffé à $2\ 100^\circ$. Il devient moins adsorbant. On a :

C sucre t_p . .	$1\ 000^\circ$	$C/Cs_{\Delta t=90^\circ} =$	7,8
» t_p . .	$2\ 100^\circ$	»	$= 11,5$

L'action du césium sur les carbones non graphités est tout à fait comparable à celle du potassium.

CONCLUSION

La formation de composés d'insertion avec les métaux alcalins, potassium, rubidium et césium ne se produit pas seulement pour le graphite bien cristallisé. Tous les carbones graphitables peuvent également former de tels composés à un degré variable suivant leur structure. Les carbones non graphitables ne donnent pas de composés d'insertion ; ils retiennent seulement le métal par adsorption.

CHAPITRE II

Composés d'insertion avec l'acide sulfurique.

Dès 1841, P. Schafhäült⁽³⁵⁾ signalait que le graphite traité à chaud par l'acide sulfurique additionné d'une petite quantité d'acide nitrique concentré gonflait et prenait une couleur bleu foncé. En 1859, Brodie faisait une observation analogue avec un graphite naturel de Ceylan. C'est à partir de 1930 que la structure de ce graphite bleu a été élucidée par U. Hofmann et ses collaborateurs. Nous citerons les travaux de U. Hofmann et A. Frenzel⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾, H. Thiele⁽³⁸⁾ et enfin W. Rüdorff et U. Hofmann⁽³⁹⁾. Il se forme un composé topochimique dont la formule limite est $(C_{24}^{+}SO_4H^{-})_2SO_4H_2$. C'est le sulfate acide de graphite. La structure hexagonale est conservée sans modification du paramètre a . Le gonflement se produit suivant l'axe c , les molécules et les ions acides s'intercalent entre les plans 00.2 et adoptent la disposition régulière schématisée sur la figure 2. Outre l'acide sulfurique les acides sélénique, nitrique et perchlorique peuvent donner des sels acides identiques.

La préparation des sels acides du graphite est très simple : on agite le graphite dans l'acide concentré en présence d'une petite quantité d'oxydant pendant 15 minutes. On filtre et lave à l'acide sulfurique concentré.

Traité dans ces conditions aucun carbone graphitable préparé à température inférieure à 1720° c'est-à-dire non graphité ne présente de changement de couleur. On observe seulement un gonflement plus ou moins prononcé de la masse de carbone. Nous avons utilisé comme oxydants le bichromate de potassium, le bichromate d'argent, l'anhydride chromique, l'acide nitrique ou le permanganate de potassium. On n'arrive pas à obtenir un changement de coloration même en prolongeant la durée d'agitation à froid ou en chauffant plusieurs heures à 100°. Par contre les carbones partiellement graphités, traités à froid, perdent leur aspect brillant et prennent une teinte noire à reflets verts ou bleus très sombres ; en même temps il se produit un gonflement très important de la masse de carbone. L'échantillon le mieux graphité que nous avons pu utiliser (coke de pétrole de taux de graphitation 0,44) n'a tout de même pas pris une teinte bleue identique à celle du gra-

⁽³⁵⁾ P. SCHAFHÄULT, *J. Prakt. Chem.*, 1841, **21**, 155.

⁽³⁶⁾ U. HOFMANN et A. FRENZEL, *Ber.*, 1930, **63** [B], 1248.

⁽³⁷⁾ U. HOFMANN et A. FRENZEL, *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 511.

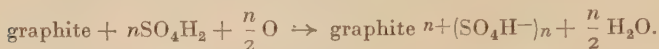
⁽³⁸⁾ H. THIELE, *Z. Anorg. u. allg. Chem.*, 1932, **206**, 407.

⁽³⁹⁾ W. RÜDORFF et U. HOFMANN, *Z. Anorg. u. allg. Chem.*, 1938, **238**, 1.

phite bleu. Des essais analogues ont été effectués pour les carbones non graphitables. Ceux-ci préparés à 1 000° ou 2 100° ne subissent ni gonflement ni changement de couleur.

L'analyse chimique des produits formés est difficile car les sels acides de graphite ne sont stables que dans l'acide fort concentré. Nous avons utilisé deux des méthodes décrites pour le graphite.

1° Le dosage de l'oxydant utilisé par la réaction :



Le bichromate de potassium est pesé avec précision puis après réaction on lave le composé formé à l'acide sulfurique concentré et on dose l'excès de bichromate de potassium. Dans le cas du composé $\text{C}_{24}^{+}(\text{SO}_4\text{H}^-)$, $2\text{SO}_4\text{H}_2$ pour 1 g de graphite on utilise 3,46 millivalences d'oxydant. Mais les carbones non graphités peuvent réduire une plus forte quantité d'oxydant par suite probablement d'une oxydation plus poussée d'une fraction peu organisée du carbone. L'indication obtenue par cette méthode est peu précise. Elle dépend en particulier de la concentration du réactif oxydant.

2° Le sulfate acide de graphite peut être réduit par le sulfate ferreux. On agite le graphite bleu remis en suspension dans l'acide sulfurique concentré en présence d'un poids connu de sulfate ferreux. On termine la réduction dans une solution aqueuse de sulfate ferreux de titre également connu. On dose ensuite l'excès du réducteur par une solution titrée de permanganate de potassium. Le nombre de valences du réducteur, calculé par différence, est égal au nombre d'ions SO_4H^- fixés sur le graphite. Le résultat est toujours un peu plus faible que celui déterminé par la première méthode. Pour 1 g de graphite on trouve par exemple 3,1 millivalences de réducteur soit $\text{C}_{26,8}^{+}\text{SO}_4\text{H}^-$. Cette méthode nous a donné pour les différents carbones non graphités des résultats reproductibles et indépendants des valeurs trouvées en dosant l'oxydant. Nous les avons utilisés pour calculer le rapport $\text{C}/\text{SO}_4\text{H}^-$.

Carbones graphitables et partiellement graphités. — Les résultats obtenus par les deux méthodes d'oxydation et de réduction sont groupés dans les tableaux IV et V. Ils sont tous calculés pour 1 g de carbone. L'échantillon est mis en suspension dans un volume fixe d'acide sulfurique concentré 23 ml. L'oxydation secondaire est plus importante si la concentration en bichromate de potassium est plus forte. La réduction est toujours effectuée en présence d'un net excès de sulfate ferreux ammoniacal. La concentration du réducteur n'influe pas sur le résultat. On a vérifié par une expérience témoin que les carbones à l'état pur n'oxydent pas le sulfate ferreux.

TABLEAU IV. — *Cokes de pétrole.*

t_p	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ g	Millivalences oxydant	Millivalences réducteur	$\text{C}/\text{SO}_4\text{H}^-$
1 200°	0,500 0,290 0,180	10,2 2,8 2,6	2,14 1,98 2,15	39,9
1 800°	0,235 0,280	4,2 4,4	2,48 2,56	33,0
1 950°	0,280 0,289	4,8 4,6	2,66 2,72	31
2 100°	0,500 0,275	10,1 5,2	2,79 2,81	29,8
2 200°	0,235 0,285	4,4 4,4	2,75 2,80	30,1
2 400°	0,235 0,289	4,4 4,5	2,99 2,99	27,9

La quantité d'acide inséré est d'autant plus grande que le carbone a été préparé à température plus élevée. L'écart entre les déterminations relatives au réducteur est inférieur à 3 p. 100 pour les cokes partiellement graphités.

 TABLEAU V. — *Carbone du chlorure de polyvinyle.*

t_p	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ g	Millivalences oxydant	Millivalences. réducteur	$\text{C}/\text{SO}_4\text{H}^-$
1 000°	0,292 0,200	1 3 1,2	0,46 0,48	180
1 400°	0,180 0,240	1,7 1,8	1,32 1,52	55
1 600°	0,181 0,280	2,0 2,1	1,92 1,95	43
1 800°	0,190 0,289	4,3 4,5	2,61 2,50	32,5
2 100°	0,180 0,286	5,0 5,2	2,79 2,85	29,5

La valeur du rapport C/SO_4H^- diminue d'abord très rapidement quand la température de préparation t_p s'élève jusqu'à 1 700° environ puis beaucoup plus lentement ensuite. L'insertion, très faible pour les carbones peu organisés, augmente rapidement durant l'évolution qui précède la graphitisation mais est ensuite peu influencée par le début de la graphitisation.

Carbones non graphitables. — L'oxydation est dans tous les cas très faible. La réduction donne des valeurs nulles aux erreurs d'expérience près. On peut conclure qu'il ne se produit aucun phénomène d'insertion dans le cas des carbones non graphitables. Les résultats donnés dans le tableau VI concernent le carbone de sucre. Ceux relatifs au carbone du chlorure de polyvinylidène sont identiques.

TABLEAU VI. — *Carbone de sucre.*

t_p	$Cr_2O_7K_2$ g	Millivalences oxydant	Millivalences réducteur	SO_4H^- fixé
1 000°	0,180 0,300	0,15 0,20	0,0 0,02	0
2 100°	0,180 0,300	0,17 0,36	0,01 0,0	0

CONCLUSION

La réaction d'oxydation des carbones non graphités en présence d'acide sulfurique concentré permet de faire la distinction entre les carbones graphitables et les carbones non graphitables.

CHAPITRE III

Réactions d'oxydation par voie humide.

J. Simon ⁽¹⁸⁾ a décrit une méthode permettant le dosage volumétrique du carbone contenu dans un composé organique en réalisant l'oxydation par le bichromate d'argent en présence d'acide sulfurique concentré. Le carbone est intégralement transformé en anhydride carbonique

dont on mesure le volume. Appliquant ensuite cette méthode au dosage du carbone pur, l'auteur constate que, dans des conditions expérimentales bien déterminées, le graphite seul est oxydé quantitativement. Le diamant n'est pas attaqué, divers carbones tels que le carbone de sucre, le charbon de cornue, le coke de pétrole sont peu attaqués. Nous remarquons que ces carbones sont aussi bien graphitables que non graphitables. Une méthode analogue a été utilisée plus tard par Blayden et Riley ⁽⁴⁰⁾ qui remplacent l'acide sulfurique par l'acide phosphorique : l'oxydation du graphite est moins complète, la réaction est moins sélective. Nous avons repris l'étude de l'oxydation par voie humide du carbone pour essayer de déterminer le rôle du milieu oxydant d'une part, de l'état cristallin du carbone d'autre part.

A. Oxydation par l'acide chromique en solution aqueuse. — Nous avons tout d'abord étudié l'action de l'acide chromique en solution aqueuse. Un échantillon de carbone, pesé, de granulométrie connue (18-19 module AFNOR) est attaqué par une solution d'acide chromique de titre connu à 100° pendant 1 heure. Le carbone non solubilisé est

TABLEAU VII

Concentration CrO_3 .	10	20	40	60	80	100	120	140
C. végétal	100							
C. polyvinylidène .		10	28	47	53	68	84	96
C. sucre		8	18	30	40	51	60	72
C. cornue		4	10	14	22	33	45	63
C. polyvinyle 700° .		5	15	24	37	57	89	98
C. polyvinyle 1 000°.		4	11	20	31	48	85	96
C. polyvinyle 2 100°.		1	6	13	20	37	58	75
Graphite artificiel .			1	8	42	98		
Graphite naturel .					2	24	55	83

filtré, lavé et séché puis pesé. On peut ainsi, par différence, obtenir le pourcentage de carbone totalement oxydé. Le tableau VII indique pour chaque carbone ce pourcentage en fonction de la concentration en CrO_3 exprimée en grammes pour 100 ml d'eau.

(40) H. E. BLAYDEN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc. Ind.*, 1935, 54, 159 T.

Les carbones actifs finement divisés sont totalement brûlés pour des concentrations très faibles en CrO_3 .

Tous les carbones non graphitables ainsi que les carbones graphitables préparés à basse température subissent un début d'oxydation même si le réactif est peu concentré. Ces produits sont par contre très difficiles à oxyder totalement.

Les carbones graphitables préparés à température suffisamment élevée (supérieure à $1\,400^\circ$) et surtout les graphites artificiels et naturels commencent à être attaqués seulement si le réactif est nettement plus concentré en oxydant que celui utilisé dans la réaction de Simon.

B. Oxydation par le réactif de Simon. — Cette réaction a d'abord été utilisée en respectant le mode opératoire décrit par Simon. L'échantillon de carbone (0,1 g environ) est mis en suspension dans 6 ml d'acide sulfurique concentré en présence de 2 g de bichromate d'argent (Ceci correspond à une concentration de 15 g d'anhydride chromique pour 100 ml). La température est élevée en 30 minutes à 100° puis maintenue 4 minutes à cette valeur. On lit le volume de gaz dégagé.

Les carbones finement divisés tels que les carbones végétaux actifs, le noir d'acétylène, bien que non graphités sont brûlés à peu près quantitativement : la concentration en oxydant semble le seul facteur important, le milieu réactionnel étant indifférent.

Les carbones non graphitables quelle que soit leur température de préparation ne donnent lieu à aucun dégagement gazeux.

Les carbones graphitables non graphités ne subissent aucune attaque s'ils ont été préparés entre $1\,200^\circ$ et $1\,800^\circ$ mais sont légèrement brûlés s'ils ont été préparés à basse température (700° à $1\,200^\circ$). On peut admettre qu'il s'agit alors de l'oxydation d'une fraction peu organisée du carbone, comparable à celle observée en milieu aqueux pour les faibles concentrations en oxydant.

Dans le cas des carbones partiellement graphités, il y a un dégagement gazeux d'autant plus important qu'ils ont été préparés à température plus élevée. La réaction reste cependant très limitée même pour un coke de pétrole de taux de graphitisation 0,44. Ces carbones ne sont pas attaqués en milieu aqueux pour une égale concentration en oxydant. Il s'agirait alors d'un mécanisme de réaction analogue à celui observé pour le graphite, la présence de l'acide sulfurique jouant un rôle primordial. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau VIII.

Nous avons vu précédemment que l'acide sulfurique en présence d'une petite quantité d'oxydant donne avec le graphite un composé topochimique le sulfate acide de graphite. On constate au cours de la réaction de Simon que le dégagement gazeux commence seulement à partir de 60° à 70° environ suivant les échantillons et devient très important vers 80° - 90° . On peut penser que dans une première phase il se

TABLEAU VIII

C. polyvinyle t_p°	700	1 000	1 200	1 400	1 600	1 700	1 800	1 950	2 100
C. gazéifié p. 100.	7	4	1,5	0	0	0	3,3	7,4	13,8

Coke de pétrole t_p° . .	1 200	1 700	1 800	1 950	2 100	2 200	2 400
C. gazéifié p. 100 . .	0	0	2	4,3	9,8	11	13

forme un sulfate acide de graphite qui est ensuite à plus haute température oxydé à l'état de gaz carbonique. L'écartement des plans 00.2 provoqué par l'insertion des molécules acides permettrait ainsi une attaque très rapide en fournissant à l'oxydant une très grande surface accessible. Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait deux séries d'expériences. 1° Nous avons préparé du graphite bleu en agitant le graphite à froid dans l'acide sulfurique en présence d'une très petite quantité de bichromate d'argent. Le graphite bleu a été filtré, lavé à l'acide sulfurique puis traité par le réactif de Simon. Il est attaqué et gazéifié exactement comme le graphite non traité. 2° Une expérience normale avec le réactif de Simon a été interrompue juste avant le dégagement gazeux abondant à 80° environ. Le graphite filtré, lavé à l'acide sulfurique présente une couleur bleue très nette. On explique ainsi aisément que les carbones non graphitables qui ne forment pas de composés d'insertion ne soient pas non plus attaqués par le réactif de Simon. En ce qui concerne les carbones graphitables, nous avons montré qu'ils forment des composés non stœchiométriques qui manifestent un changement de couleur seulement s'ils sont partiellement graphités. La formation de ces composés ne permet cependant pas une oxydation très poussée par le réactif de Simon. Il faut un composé très riche en ions et molécules insérés. Une confirmation de cette hypothèse est donnée par l'étude des acides forts autres que l'acide sulfurique. Nous avons indiqué que Blayden et Riley ont obtenu en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide phosphorique une oxydation relativement lente et incomplète du graphite. En 2,30 h à 100° dans une solution contenant 20 g de bichromate de potassium pour 100 ml d'acide phosphorique ($d=1,75$) 22,4 p. 100 du graphite naturel traité sont gazéifiés. Or Hofmann et Frenzel ⁽³⁶⁾ ont montré que pour l'acide phosphorique la formation directe des composés d'insertion avec le graphite est difficile

et qu'en tous cas l'insertion se produit au maximum dans un intervalle sur deux entre les plans 00.2. L'accès des plans 00.2 au réactif oxydant est ainsi plus difficile que dans le cas de l'acide sulfurique ce qui explique la réaction lente et incomplète. L'acide sélénique au contraire forme directement avec le graphite des composés d'insertion identiques à ceux de l'acide sulfurique. Nous avons utilisé l'acide sélénique anhydre qui fond à 58°. La réaction de Simon a été faite en mettant le bichromate d'argent et le carbone dans l'acide fondu puis en chauffant le mélange à 100°. Le dégagement d'anhydride carbonique correspond exactement au carbone mis en jeu. Nous avons vérifié que l'attaque des carbonés non graphités est aussi limitée qu'avec SO_4H_2 .

L'acide graphitique peut être également considéré comme un composé d'insertion du graphite, obtenu par voie humide. Hofmann et Frenzel estiment que lors de l'oxydation du graphite par le chlorate de potassium en présence d'acide sulfonitrique il se fait intermédiairement le sulfate acide de graphite. Nous avons fait une réaction de Simon en milieu sulfurique avec l'acide graphitique préparé à partir du graphite naturel. Le dégagement gazeux observé sur divers échantillons donne une teneur en carbone de 50 à 55 p. 100 par rapport au poids de l'échantillon ce qui correspond aux valeurs indiquées dans la littérature. On sait que les carbonés graphitables même non graphités peuvent être transformés en acide graphitique. Nous avons utilisé en particulier l'acide graphitique formé à partir du carbone du chlorure de polyvinyle et nous avons constaté qu'il brûle dans le réactif de Simon. Le taux de carbone ainsi déterminé est de même ordre que dans le cas du graphite. Dans ce cas l'écartement des plans de carbone a été obtenu par formation de l'acide graphitique.

On peut encore mettre en évidence ces divers résultats en utilisant le réactif de Simon d'une manière un peu différente : le carbone est mis en présence du réactif et l'on porte immédiatement le mélange à 100°. On suit à température constante la vitesse du dégagement gazeux. Le volume gazeux ainsi déterminé présente toujours un déficit de 5 à 10 p. 100 par rapport au dégagement gazeux total prévu. Les courbes de la figure 10 (A) donnent en fonction du temps le volume d'anhydride carbonique dégagé par un même poids de carbone. Pour les courbes *a*, *b* et *c* on a utilisé l'acide sulfurique. Le graphite artificiel *b* est attaqué plus lentement que le graphite naturel *a*. La courbe *c* a été obtenue pour un graphite naturel préalablement transformé en graphite bleu : dans le matras servant à la réaction de Simon on agite pendant 15 minutes le graphite en présence d'acide sulfurique et du vingtième de la quantité d'oxydant correspondant au réactif de Simon. Sans isoler le graphite bleu ainsi formé on ajoute le complément d'oxydant et on porte à 100°. Le dégagement gazeux est nettement plus rapide que dans le cas du graphite non traité. Les courbes *d* et *e* (fig. 10 B) correspondent respectivement au graphite naturel le milieu réactionnel

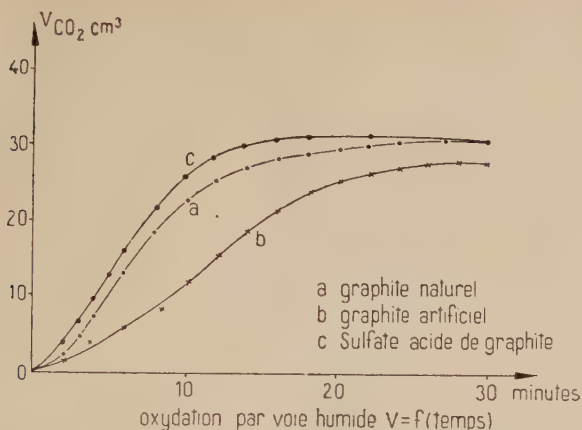


Fig. 10 a. — Oxydation en milieu sulfurique.

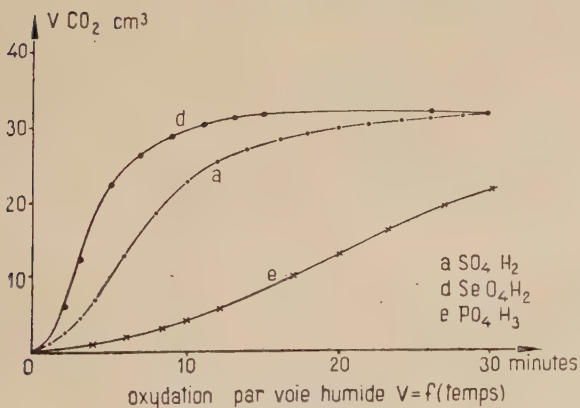


Fig. 10 b. — Oxydation du graphite naturel.

étant *d* l'acide sélénique et *e* l'acide phosphorique. Dans le cas de l'acide phosphorique on remplace $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$ trop peu soluble par $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. L'attaque la plus rapide est obtenue avec l'acide sélénique. C'est aussi dans le sélénate acide de graphite que l'écartement entre les plans 00.2 est le plus fort, $8,25 \text{ \AA}$ au lieu de $7,98 \text{ \AA}$ dans le sulfate.

CONCLUSION

L'oxydation sélective du graphite par le réactif de Simon fait intervenir la formation intermédiaire d'un sel acide de graphite. Les carbones non graphités ne sont pas attaqués sauf s'ils sont très divisés et

très peu organisés. A partir du début de la graphitisation les carbones donnent un dégagement gazeux d'autant plus important que le taux de graphitisation déterminé par les spectres de rayons X est plus fort mais le pourcentage de carbone gazéifié est faible.

Cette réaction ne permet pas de faire la distinction entre carbones graphitables et carbones non graphitables. Par contre elle permet de déceler le début de la graphitisation.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DES RÉACTIONS TOPOCHIMIQUES A QUELQUES CAS PARTICULIERS

CHAPITRE PREMIER

Étude complémentaire des carbones préparés à basse température.

1° Carbone de l'hexachlorobenzène. — Ce produit est très finement divisé ce qui lui confère vis-à-vis du potassium un très grand pouvoir adsorbant. Après élimination de l'excès de métal la poudre est noire et très inflammable. Les résultats quantitatifs sont peu reproductibles. Pour $\Delta t = 50^\circ$ le rapport C/K a une valeur de l'ordre de 6.

La réaction de Simon ne fournit pas non plus de renseignements sur la structure. Le carbone est totalement et très rapidement brûlé par suite de la finesse des particules.

C'est la réaction de Brodie qui reste dans ce cas la plus intéressante car elle permet d'examiner les particules considérées isolément et non la poudre globale.

2° Carbone des hexaalcools. — Ces carbones n'ont plus la fine granulométrie des précédents. La réaction avec le potassium peut fournir des renseignements sur la structure. Le carbone de la mannite ne gonfle pas en présence du métal. Après élimination du métal en excès avec $\Delta t = 50^\circ$ il ne brûle pas à l'air. L'échantillon chauffé à 2100° présente comme le carbone de sucre des phénomènes de colora-

tion superficielle en présence de la vapeur de potassium. Ces produits ne brûlent pas à l'air. Les dosages ont fourni pour la valeur de C/K les résultats suivants :

$$\Delta t = 50^{\circ} \quad C/K = 19,5 \quad \Delta t = 150^{\circ} \quad C/K = 31,2$$

Le carbone de l'inosite est très facilement mouillé par le potassium mais on n'observe pratiquement pas de gonflement de la masse de carbone. Après élimination du métal avec une différence de température $\Delta t = 50^{\circ}$, le produit brun noir n'est pas réduit en poudre mais brûle à l'air. On trouve comme valeur du rapport $C/K = 10$. Le carbone de l'inosite a été chauffé à $2\,100^{\circ}$. Il est toujours très facilement mouillé par le métal et est partiellement pulvérisé. Après élimination du potassium en excès le produit est rouge brun et les résultats quantitatifs sont :

$$\Delta t = 50^{\circ} \quad C/K = 15,2 \quad \Delta t = 150^{\circ} \quad C/K = 25,8.$$

La réaction de Simon donne beaucoup moins d'indications. Le dégagement gazeux est pratiquement nul avec le carbone de la mannite ; il est de 3 à 4 p. 100 pour le carbone de l'inosite préparé à basse température et inexistant pour le carbone de l'inosite recuit à $2\,100^{\circ}$.

Ces résultats correspondent pour le carbone de la mannite à un produit nettement non graphitable, pour celui de l'inosite à un produit partiellement organisé mais n'atteignant pas encore le stade de pré-graphitisation.

CHAPITRE II

Décomposition du carbure de calcium.

Moissan ⁽⁴¹⁾ a observé aux hautes températures de son four électrique une transformation du carbure de calcium avec mise en liberté de carbone. Il l'a expliqué comme une simple dissociation. Certains auteurs, Erlwein, Warth et Beutner ⁽⁴²⁾ estimaient par contre qu'il se forme un sous-carbure. Botolfsen ⁽⁴³⁾ dans sa thèse faite sous la direction de M. le Professeur Hackspill a définitivement établi que le carbure de calcium chauffé sous vide se dissocie en ses éléments. A $1\,050^{\circ}$ la dissociation est lente ; cependant si l'on place un tube refroidi juste au-dessus du creuset contenant le carbure on recueille un peu de calcium. Le carbure noircit par formation de carbone libre.

⁽⁴¹⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 1898, **126**, 302.

⁽⁴²⁾ ERLWEIN, WARTH et BEUTNER, *Z. Elektrochem.*, 1911, **17**, 177.

⁽⁴³⁾ E. BOTOLFSEN, *Ann. Chim.*, 1922 [9], **18**, 5.

Lorsque l'on chauffe à plus haute température, la dissociation s'accélère mais le calcium recueilli contient une très forte proportion de carbone. Nous avons vu que le carbone de faible granulométrie est très facilement entraîné par les vapeurs : dans la préparation des carbones à basse température, lorsque l'on veut éliminer l'excès de chlorure de Julin on doit chauffer très lentement sinon on retrouve le carbone dans l'hexachlorobenzène condensé sur le réfrigérant ; lorsque l'on prépare les composés d'insertion le carbone en poudre fine est très facilement entraîné par la vapeur de potassium et plus encore par celle de césium. Nous avons cherché à vérifier que lors de la distillation du calcium il se produit un phénomène analogue. Pour cela, il suffit de filtrer la vapeur de calcium. Nous avons utilisé dans ce but le graphite lui-même. Le carbure de calcium est placé dans un creuset en graphite dont le couvercle vissé a dans sa partie centrale une très faible épaisseur, 1 à 2 mm. Le chauffage est effectué sous vide dans un four à résistance de graphite système Nernst Tamman. Pour éviter une oxydation éventuelle du calcium par de l'air adsorbé par le graphite on a préalablement rempli d'argon le four porté à 2 100°. Après refroidissement, en présence d'argon, l'opération a été répétée. Au cours de la réaction si un dégazage se produit c'est un gaz inerte qui se trouve en contact avec le calcium. La disposition du four est schématisée sur la figure 11. L'aspiration par les pompes à vide se fait au bas du four. Nous avons placé le creuset de graphite dans un creuset en alumine

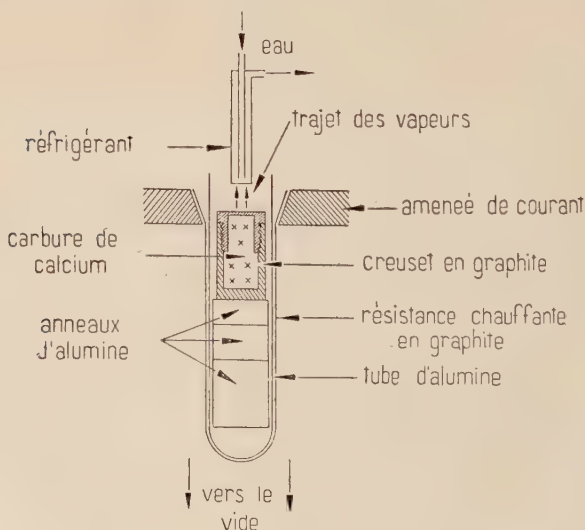


Fig. 11. — Schéma de l'intérieur du four utilisé pour la dissociation du carbure de calcium.

frittée étanche, un peu plus haut que la résistance chauffante en graphite. De cette façon le trajet des vapeurs se fait d'abord de bas en haut et elles rencontrent très rapidement le tube réfrigérant placé à 2 cm au-dessus du couvercle du creuset de graphite. L'échantillon de carbure de calcium grossièrement concassé est enfermé dans le creuset de graphite. On fait le vide puis on chauffe à 1600° environ pendant 4 heures. On fait rentrer de l'argon dans le four encore chaud et on laisse refroidir. On ouvre ensuite le four et on observe sur le réfrigérant le dépôt d'une couche de métal adhérent brillant. On évite tout contact avec l'air et on détache la pellicule de calcium en petits copeaux qui sont conservés sous argon. Un dosage de carbone dans ce calcium a fourni les résultats suivants :

Ca 320 mg C libre 2 mg.

L'attaque par l'eau libre seulement des traces d'acétylène. La précision des dosages est de 5 p. 100.

La vapeur de calcium peut donc traverser le graphite tandis que celui-ci joue le rôle d'un filtre vis-à-vis du carbone. On peut ainsi préparer du calcium assez pur par simple dissociation de son carbure.

Il faut ensuite déterminer la structure du carbone formé au cours de la dissociation du carbure à une température de 1600° environ. Le carbure resté dans le creuset est noir mais il n'est pas possible de séparer mécaniquement le carbone formé. Le contenu du creuset est attaqué par l'eau puis acidifié par l'acide nitrique. La chaux se dissout et on obtient un résidu gris contenant le carbone et les impuretés insolubles du carbure de calcium initial. Nous avons fait successivement une attaque à l'eau régale et une évaporation en présence d'acide fluorhydrique. Le produit obtenu 0,426 g (pour 8,5 g de carbure de calcium partiellement dissocié) contient alors 79,9 p. 100 de carbone, cette valeur ayant été déterminée par combustion dans l'oxygène. Nous n'avons pas voulu faire une attaque alcaline de crainte d'altérer la structure du carbone. Le carbure contient toujours un petit peu de carbone libre sous forme de graphite. Nous avons fait une attaque comparative sur du carbure non dissocié. 22,7 g de carbure ont laissé un résidu pesant 0,260 g et contenant 10,2 p. 100 de carbone. La teneur en carbone libre calculée par rapport au carbure est donc au maximum 0,12 p. 100, le carbone extrait du carbure partiellement décomposé est presque uniquement celui qui s'est formé au cours de la dissociation.

Trois réactions chimiques ont été effectuées :

1° *Formation d'acide graphitique.* — On obtient de l'acide graphitique jaune translucide qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière.

2° *Réaction de Simon.* — 35,1 mg du résidu insoluble à 79,9 p. 100 de carbone ont donné un volume de 50,5 cm³ d'anhydride carbonique.

Le carbone gazéifié représente ainsi 77,2 p. 100 du poids de l'échantillon. La réaction est presque quantitative.

3° *Réaction avec le potassium.* — Au moment de la distillation du métal on observe un net gonflement de l'échantillon. L'excès de potassium est ensuite éliminé avec une différence de température $\Delta t = 50^\circ$. Le produit a une couleur mordorée homogène un peu plus brune que dans le cas du graphite artificiel ou naturel. Le rapport C/K a été calculé en tenant compte du poids réel de carbone contenu dans l'échantillon utilisé. On trouve $C/K = 8,15$. Le carbone obtenu par décomposition du carbure de calcium sous vide a donc les réactions d'un véritable graphite. Il faut remarquer qu'il s'est pourtant formé au-dessous de la température de graphitisation $1\ 720^\circ$.

CHAPITRE III

Transformation diamant-graphite.

Le diamant est la forme cubique du carbone, métastable dans les conditions normales de température et pression. Bridgman ⁽⁴⁴⁾ a montré que le domaine de stabilité du diamant devait être situé au-delà d'une pression $P = 30\ 000\ \text{kg/cm}^2$.

Le diamant chauffé sous vide ou dans une atmosphère inerte pour éviter la combustion noircit puis les pierres éclatent et finalement tout le diamant se transforme en graphite. Moissan ⁽⁴⁵⁾ ⁽⁴⁶⁾ a observé ces transformations en chauffant des diamants dans son four électrique. Il note qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un arc très puissant.

Le noircissement est d'abord superficiel. Si l'on brûle dans une flamme la surface des pierres, on constate que le centre est resté blanc. La forme cristalline du carbone qui produit ce phénomène a fait l'objet de nombreuses recherches. Bela Langi et Imré Szarvasy ⁽⁴⁷⁾ ont trouvé dans les spectres de rayons X effectués sur des diamants chauffés pendant 7 heures à $1\ 600^\circ$ et noircis, des raies correspondant au graphite. Si la température est seulement $1\ 370^\circ$ il n'apparaît pas les raies du graphite. Par contre, Lebeau et Picon ⁽⁴⁸⁾ n'ont pas réussi à transfor-

⁽⁴⁴⁾ BRIDGMAN, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 92.

⁽⁴⁵⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, 1893, **116**, 458.

⁽⁴⁶⁾ H. MOISSAN, *Comptes Rendus*, 1893, **117**, 423.

⁽⁴⁷⁾ BELA LANGI, IMRE SZARVASY, *Math. u. naturw. ungar. Akad. Wiss.*, 1931, **48**, 137.

⁽⁴⁸⁾ P. LEBEAU et M. PICON, *Comptes rendus*, 1924, **179**, 1059.

mer ce carbone noir de surface formé à 1500° en acide graphitique par la réaction de Brodie. On obtient de l'acide graphitique seulement si le diamant a été chauffé à 1800° au moins.

Friedel et Ribaud ⁽²⁾ observant sur des diamants chauffés à 1880° un bouleversement des lignes noires dues à une certaine biréfringence (toujours présente mais en principe anormale pour un cristal cubique) avaient envisagé une transformation allotropique du diamant à cette température accompagnée d'un éclatement des pierres. Cette nouvelle forme se transforme alors très rapidement en graphite. Cette hypothèse n'a pas été confirmée et il semble que la transformation en graphite qui se produit très lentement au-dessous de 1880° se fasse à partir de cette température le long des arêtes vives du cristal et devienne extrêmement rapide dès que la température dépasse un peu cette valeur. Elle s'étend alors à toute la masse du cristal.

Le graphite obtenu par chauffage du diamant à 1900° se forme à température peu supérieure à la température de début de graphitisation des carbones graphitables. Corriez ⁽²⁶⁾ a obtenu à partir de ce graphite des spectres de rayons X identiques à ceux donnés par un graphite naturel. Il note seulement un léger élargissement des raies. Par contre, la résistivité ρ est nettement supérieure à celle du graphite naturel :

$$\rho = 0,170 \text{ au lieu de } 0,125 \Omega \text{ cm.}$$

La susceptibilité magnétique est voisine de celle du carbone de sucre pour des échantillons de même granulométrie :

$$\begin{aligned} \chi &= -2,81 \cdot 10^{-6} \text{ pour le graphite du diamant} \\ \chi &= -2,80 \cdot 10^{-6} \text{ pour le carbone de sucre} \\ \chi &= -3,97 \cdot 10^{-6} \text{ pour du graphite naturel.} \end{aligned}$$

Nous avons réalisé plusieurs expériences à divers stades de la transformation.

1^o Noircissement superficiel. — Les diamants ont été maintenus 4 heures à 1700° sous vide. L'échantillon était composé d'une petite pierre et d'une plus grosse pesant respectivement 0,1 et 0,5 carat, de couleur gris blanchâtre, présentant en lumière polarisée une assez forte anisotropie. Sous l'influence de l'échauffement la grosse pierre a éclaté en plusieurs fragments qui sont devenus noirs ainsi que la petite pierre non fragmentée. Par chauffage à l'air les diamants reprennent leur aspect initial avec une perte de poids de 0,6 mg pour 15,7 mg. La formation de carbone noir reste donc bien dans ces conditions limitée à la surface des pierres.

Sur un deuxième échantillon on fait agir le potassium : on observe une coloration brune à reflets rouges et une pierre se brise en fragments plus petits. Après élimination de l'excès de potassium le tube est ouvert. Les pierres sont lavées à l'eau puis séchées ; le carbone noir

superficiel reste adhérent au diamant et ne peut être séparé mécaniquement. La combustion de ce carbone noir dans une flamme est cependant beaucoup plus facile que dans l'expérience précédente.

La réaction de Simon a été essayée également sur un échantillon de 38,4 mg mais on n'a observé aucun dégagement gazeux.

Les diamants noirs ont enfin été traités par le réactif de Brodie à 60°. La réaction a été répétée de nombreuses fois sans que l'on obtienne aucune transformation.

Ces résultats montrent que le carbone noir formé en très petite quantité à la surface des pierres, moins de 3,8 p. 100 du poids total, est fortement lié au réseau du diamant. Il réagit de manière quelque peu semblable au graphite uniquement avec le potassium.

2° Expérience réalisée au début de la transformation. — Une expérience a été faite juste à la température où la transformation devient rapide. Le four utilisé ne permet pas un repérage très précis de la température surtout pour une expérience de 15 minutes car le régime n'est pas atteint. La température a été évaluée à 1 880°.

L'échantillon comportait plusieurs petites pierres de 0,1 à 0,2 carat chacune. Les pierres ont subi un fort gonflement et ont toutes éclaté sauf une dont le volume a cependant fortement augmenté. Une grande partie de l'échantillon est réduite en poudre d'un noir gris avec de petits fragments noirs brillants. La pierre non éclatée est cassée facilement en deux avec une spatule. Un fragment correspondant à la moitié présente un centre noir et brillant avec amorces de stries parallèles tandis que le tour montre un foisonnement de graphite.

Les fragments brillants chauffés à l'air redeviennent blanc grisâtre. La transformation est restée très superficielle.

La poudre a été utilisée pour les réactions chimiques. Avec le potassium on observe un très fort gonflement de l'échantillon qui prend une teinte marron brique. Le gonflement est plus important que pour un graphite naturel, la couleur est très proche de celle obtenue avec les carbones graphitables non graphités. Après élimination de l'excès de potassium le composé obtenu présente des points très brillants. Au cours du dosage on récupère des petits fragments de diamant qui n'ont pas été attaqués par le potassium. On trouve pour le rapport C/K la valeur 9,3 avec $\Delta t = 50^\circ$. La valeur de C a été calculée en déduisant le poids des diamants non attaqués par le potassium. Le composé marron brique donne par chauffage sous vide un composé bleu sombre.

La réaction de Simon a été effectuée sur la poudre de carbone après élimination des points brillants. Un échantillon de 0,0185 g a fourni 27 cm³ de gaz carbonique, ce qui représente 78 p. 100 du carbone contenu dans l'échantillon si celui-ci est pur. La microanalyse quantitative a fourni la valeur 99,7 p. 100 de carbone. Une partie du carbone reste donc dissimulée dans la réaction de Simon. La courbe donnant en fonc-

tion du temps le dégagement gazeux a été tracée et comparée à celle du graphite naturel (fig. 12). Le dégagement gazeux est beaucoup plus rapide pour le graphite provenant de la transformation du diamant. En 10 minutes le dégagement est terminé alors que pour le graphite naturel on a seulement 72 p. 100 du dégagement total.

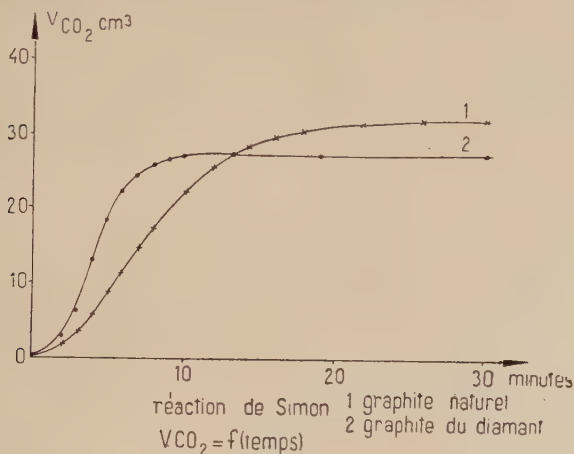


Fig. 12.

En outre, ce carbone forme facilement de l'acide graphitique.

En conclusion, au moment où se produit la transformation du diamant le graphite se forme à partir de l'extérieur des pierres. Le carbone formé est partiellement graphité.

3° Transformation à 2 100°. — Nous avons étudié l'influence d'un chauffage plus prolongé à une température plus élevée en réalisant une expérience de 5 heures à 2 100°. La totalité de l'échantillon est alors transformée en poudre gris noir ne présentant pas de points brillants.

Le taux de graphitisation de cet échantillon a été déterminé par la méthode de Franklin à partir des spectres de rayons X. La raie 00.2 donne les résultats suivants :

$$d_{00,2} = 3,373 \text{ \AA} \quad 1 - p = 0,55.$$

L'échantillon n'est donc encore que partiellement graphité. L'aspect des autres raies permet de le vérifier : la raie 10.0 est fine mais la raie 10.1 est encore à l'état de bande diffuse.

Le potassium donne un composé rouge sombre avec un gonflement plus modéré que dans le cas n° 2. Pour une différence de température $\Delta t = 50^\circ$ on trouve $C/K = 8,85$. Il n'y a pas de fragments de diamant résiduels. Le composé bleu se forme dès que Δt dépasse 100° et la valeur pour $\Delta t = 155^\circ$ est $C/K = 25$.

La combustion par voie humide suivant la méthode de Simon donne un volume gazeux de $34,6 \text{ cm}^3$ pour un échantillon de $23,2 \text{ mg}$ ce qui correspond à 80 p. 100 du carbone total.

Le brome forme avec le graphite des composés d'insertion très voisins de ceux obtenus avec le potassium. Hérold⁽⁴⁹⁾ a effectué l'étude isobare du système graphite-brome. Le composé limite obtenu avec les graphites naturels contient 12,5 Br pour 100 C soit C_8Br , avec les graphites artificiels 10 Br pour 100 C soit C_{10}Br .

Pour le graphite du diamant il y a fixation de 6,7 atomes de brome pour 100 atomes de carbone soit sensiblement C_{15}Br ce qui conduirait à admettre un « taux de graphitisation » de $6,7/12,5$ soit 0,54. Ce résultat est très proche de celui fourni par les spectres de rayons X.

4° Transformation très rapide à 2500°. — Nous avons enfin vérifié la rapidité de la transformation en effectuant celle-ci dans un four à arc. La température supérieure à 2500° a été maintenue pendant 2,30 min seulement. La transformation était presque complète. Le graphite formé se présentait en poudre gris noir avec seulement quelques points brillants dus à de très petits fragments de diamant.

L'action du potassium a donné un composé bleu sombre puis un composé rouge assez sombre de formule $\text{C/K} = 8,75$.

CONCLUSION

Lorsque l'on chauffe des diamants sous vide on observe d'abord la formation d'une pellicule noire à la surface des pierres. Le carbone qui produit ce noircissement n'a plus la structure cubique du diamant, mais il ne possède certaines propriétés du graphite que si la température de chauffage a été assez élevée. A partir de 1885° la transformation du diamant s'étend rapidement à toute la masse des pierres. Le carbone formé, d'un noir gris ne possède pas la structure hexagonale parfaite d'un graphite naturel ; il est seulement partiellement graphité ainsi que le montrent les réactions topochimiques et les spectres de rayons X.

CONCLUSIONS

Les carbones que nous avons préparés à basse température (au plus 500°) possèdent une structure peu ordonnée. Nous avons cependant reconnu l'influence de deux facteurs favorables à une certaine organisation du carbone : 1° une pression de plusieurs tonnes par centimètre carré exercée au moment de la formation du carbone par réaction chimique ; 2° la présence dans la molécule organique dont on libère le carbone soit par réaction chimique, soit par pyrolyse, d'un cycle à six atomes de carbone.

(49) A. HÉROLD, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 999.

L'étude de la réaction de Brodie nous a permis de mettre en évidence dans l'évolution d'un carbone sous l'action de la chaleur une prégraphitation qui est révélée par l'anisotropie optique de l'oxyde graphitique.

Cette première indication sur la structure d'un carbone mal cristallisé obtenue par étude d'une réaction topochimique du graphite nous a conduit à étendre au cas des carbones non graphités, les recherches relatives à d'autres réactions topochimiques.

Nous avons ainsi pu, par des méthodes chimiques faire la distinction entre les carbones graphitables et les carbones non graphitables. Les premiers donnent comme le graphite des composés d'insertion avec certains métaux alcalins, avec les ions SO_4H^- . La structure des produits formés est directement liée à celle du carbone initial. Lorsque la température t_p de préparation des échantillons s'élève on sait que l'étendue des plans 00.2 croît ainsi que le nombre de plans groupés parallèlement en feuillets. De même les composés d'insertion deviennent de plus en plus riches en ions ou atomes insérés. L'évolution se poursuit sans discontinuité au début de la graphitation. Le rapport C/N du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes ou d'ions insérés diminue d'abord très rapidement quand t_p croît puis de plus en plus lentement. L'arrangement ordonné des plans suivant l'axe c , phénomène caractéristique de la graphitation semble jouer dans l'insertion un rôle secondaire. Le seul cas où ce facteur est prépondérant est celui de l'oxydation sélective du carbone hautement graphité par le réactif de Simon.

Les carbones non graphitables ne forment pas de composés d'insertion. Dans ces carbones, l'étendue des plans et le nombre de plans groupés parallèlement en feuillets sont plus faibles; les atomes périphériques des différents feuillets échangent de fortes liaisons chimiques. La structure est rigide et très lacunaire. Même un traitement thermique prolongé à haute température ne parvient pas à rompre ces liaisons. De même les atomes ou les ions qui s'insèrent dans le graphite en écartant les plans 00.2 ne peuvent ici pénétrer entre les plans. Dans le cas des métaux alcalins on observe une adsorption importante de métal probablement dans les lacunes. Avec l'acide sulfurique il n'y a aucune fixation d'ions.

Quelques applications de ces réactions ont été étudiées :

La dissociation du carbure de calcium donne naissance à un carbone bien graphité.

Lorsque l'on chauffe des diamants à haute température, la structure cristalline du diamant disparaît complètement et fait place à une structure graphitique moins parfaite toutefois que celle d'un graphite naturel.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMINES ET AMINOACIDES ACÉTYLÉNIQUES (*)

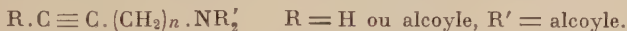
Par MARTIN OLOMUCKI

INTRODUCTION

Les progrès de la chimie des acétyléniques ont été extrêmement rapides au cours des dernières décades ; des composés très rares il y a encore 20 ans sont aujourd'hui la base d'industries diverses.

Pourtant dans ce vaste domaine de la chimie des secteurs restent encore peu ou pas exploités.

Notre intérêt s'est porté sur certaines séries d'amines tertiaires acétyléniques pouvant être représentées par la formule :



Parmi celles-ci seuls les composés α -acétyléniques avaient déjà fait l'objet de recherches relativement poussées. Certains d'entre eux se sont révélés doués de propriétés chimiques et physiologiques intéressantes.

Il nous a semblé indiqué de préparer d'abord les amines tertiaires β , γ , δ , etc. acétyléniques, séries entièrement nouvelles à l'exception de quelques termes en β , et de voir jusqu'à quel point le caractère de tels composés dépend de la situation respective de leurs fonctions.

Nous avons ensuite étudié la semi-hydrogénation des amines tertiaires et de leurs dérivés ammoniums quaternaires. Dans le cas des termes contenant une fonction acétylénique bisubstitué, cette recherche ouvrait la voie à la synthèse de composés aminés éthyléniques stéréoisomères. D'autre part, cette étude nous a conduit à entreprendre des recherches sur l'hydrogénolyse de certains composés d'ammoniums non saturés.

Nous avons alors comparé entre eux les divers composés acétyléniques, éthyléniques et saturés, en cherchant à préciser les relations entre leur constitution et leurs propriétés, en particulier leur activité physiologique.

Les premiers termes des séries acétyléniques ont permis, grâce à leur réactivité due à la présence d'un hydrogène mobile, d'orienter nos recherches vers de nouveaux développements : synthèse de composés qui, en plus de la fonction aminée de départ et d'un groupement acétylénique bisubstitué contiennent encore une autre fonction.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 26 juin 1957 devant la Commission d'examen.

Nous nous sommes spécialement attachés aux produits dans lesquels cette troisième fonction était un groupement carboxylique et qui constituent une série entièrement nouvelle d'acides acétyléniques à fonction aminée tertiaire :



Ces composés offraient déjà un intérêt exceptionnel en tant qu'amino-acides. De plus, nous voulions les comparer aux composés analogues des séries éthylénique et saturée, dont certains possèdent des propriétés physiologiques intéressantes ou sont des produits naturels.

Nous avons donc effectué une étude sur les diverses possibilités de préparation de ces aminoacides et de leurs dérivés, ainsi que sur les réactions de ces nouveaux composés.

Nous diviserons ce travail en deux parties :

Dans la première partie, nous décrirons, après un bref aperçu historique, la synthèse des amines tertiaires et des sels d'ammoniums quaternaires contenant une fonction acétylénique en diverses positions.

Nous traiterons ensuite de la réduction de ces composés, qui nous a mené aux amines et sels d'ammoniums quaternaires éthyléniques *cis* et *trans*.

Nous étudierons également ici l'hydrogénéolyse qui accompagne l'hydrogénation catalytique de certains composés d'ammoniums quaternaires non saturés.

Dans la deuxième partie, après un rappel des travaux antérieurs sur les aminoacides non saturés, nous décrirons la synthèse, à partir des amines tertiaires à fonction acétylénique vraie, des amino-acides et -esters acétyléniques correspondants et nous verrons quelques réactions de ces composés.

Puis, nous traiterons de la synthèse de l'un d'entre eux, l'acide diméthylamino-4 butyne-2 oïque, par deux voies, à partir du chloro-4 butyne-2 ol-1 :

a) par transformation de celui-ci en diméthylamino-4 butyne-2 ol-1 et oxydation de ce dernier ;

b) par l'intermédiaire de l'acide chlorotétrolique, produit nouveau résultant de l'oxydation du chlorobutynol.

Nous décrirons ensuite quelques sels d'ammoniums dérivant de ces composés.

Enfin, nous exposerons les recherches qui nous ont conduit à la synthèse de la première bétaine acétylénique, la triméthyltétrolobétaine $(CH_3)_3N^+ \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot COO^-$, qui diffère seulement par sa triple liaison, des produits naturels que sont la γ -crotonobétaine et la γ -butyrobétaine.

Nous terminerons cet exposé en mentionnant brièvement quelques propriétés physiologiques des nouveaux composés, en relation avec leur constitution.

PREMIÈRE PARTIE

AMINES TERTIAIRES ET COMPOSÉS D'AMMONIUMS
QUATERNAIRES ACÉTYLÉNIQUES
ET CIS ET TRANS ÉTHYLÉNIQUESI. — Aperçu historique
sur la synthèse des amines acétyléniques.

Les amines acétyléniques ont pendant longtemps constitué une classe de produits peu connue. Ce n'est qu'au cours des deux dernières décades, que leur étude a fait quelques progrès.

Dans presque tous les composés décrits jusqu'à présent, la fonction aminée est fixée sur un carbone primaire; on peut donc les représenter par la formule générale $R'R''N.(CH_2)_n.C \equiv C.R$ ($n = 0, 1, 2$).

Nous citerons d'abord un cas plutôt spécial où l'azote est directement lié au carbone faisant partie de la fonction acétylénique ($n = 0$).

En 1892, Bode a préparé l'éthynyl triméthylammonium, $HC \equiv C.N(CH_3)_3OH$ par action de la potasse sur le bromure de monobromovinyl-triméthylammonium, $BrCH = CH.N(CH_3)_3Br$ (1).

En 1900, Krafft et Heizmann signalent avoir obtenu l'amino-1 hexadécyne-1, $C_{14}H_{29}.C \equiv C.NH_2$, par réduction du composé nitré correspondant au moyen du zinc et de l'acide acétique (2).

Le groupe d'amines acétyléniques le plus étudié est celui dans lequel $n = 1$, c'est-à-dire les amines α -acétyléniques.

Le premier terme de cette série, la propargylamine, $H_2N.CH_2.C \equiv CH$, est aussi le plus anciennement connu. Ce composé a été préparé en 1889 par Paal (3) (4), par action de l'alcoolate de sodium sur l'amino-1 dibromo-2,3 propane :



Le même principe, c'est-à-dire la création d'une triple liaison dans la molécule d'un composé contenant déjà la fonction aminée et le squelette hydrocarboné voulu, a été par la suite appliqué par d'autres auteurs. Ainsi v. Braun (1925) a obtenu deux propargylamines tertiaires, la phényl-méthyl- et la benzyl-méthyl-propargylamine à partir des monobromoallylaminés correspondantes (5).

Enfin, diverses dialcoyl-propargylamines ont été préparées plus récemment de façon analogue (6) (7) (8) (9) (10).

Un autre ensemble de méthodes de synthèse des amines γ -acétyléniques est basé sur l'introduction de la fonction aminée dans le reste

acétylénique choisi. En pratique, il s'agit de la substitution d'un halogène ou d'une fonction ester sulfoné par un groupement aminé :



Le cas le plus simple, c'est-à-dire l'action de l'ammoniac sur le bromure de propargyle n'a été étudié que récemment par Chauvelier et Gaudemar (1951). Ces auteurs sont arrivés ainsi à obtenir, pour la première fois à l'état pur, la propargylamine. Ils ont isolé en même temps la dipropargylamine, la tripropargylamine et le bromure de tétrapropargylammonium (15).

Notons qu'en 1926-1927 v. Braun appliquait déjà la réaction d'Hofmann à la série acétylénique. Il obtint la propargyl-norcodéine et quelques arylamines acétyléniques, telles que la propargyl-, la phénylpropargyl- et l'amylpropargyl-aniline, à partir des bromures acétyléniques correspondants (11) (12).

Vers la même époque, Robin (1929) parvint à obtenir quelques amines acétyléniques, par action de l'ammoniac et des amines sur les chlorures de diaryl-aryléthynyl-carbinols, $Ar_2CCl.C \equiv C.Ar$ (13).

Plus récemment, certaines propargylamines secondaires et tertiaires, ainsi que des sels de propargylammonium quaternaires ont été préparés par action d'halogénures de propargyle sur diverses amines (7) (10) (16).

Notons également la synthèse de diamines acétyléniques, par action sur le dichlorobutyne de l'ammoniac et de différentes amines (14).

L'ammonolyse des chlorures acétyléniques du type $RR'CCl.C \equiv CH$ par l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium a permis à Hennion (1953) d'obtenir les amines primaires correspondantes, $RR'(NH_2).C \equiv CH$ (17).

Enfin, Marszak et ses collaborateurs, appliquant la méthode de Delépine à divers halogénures et arylsulfonates acétyléniques, ont réalisé récemment la synthèse d'une série d'amines primaires acétyléniques (18) (20). La même réaction, effectuée par Marszak-Fleury avec le dichloro-1,4 butyne-2, a fourni suivant le mode opératoire utilisé, soit l'amino-1 chloro-4 butyne-2, $NH_2CH_2.C \equiv C.CH_2Cl$, soit le diaminobutyne $NH_2.CH_2.C \equiv C.CH_2NH_2$ (19).

Dans toutes les méthodes de synthèse que nous avons citées jusqu'ici, un des produits de départ contenait déjà la chaîne carbonée que l'on retrouve dans le composé final.

Nous allons voir maintenant les réactions grâce auxquelles on crée cette chaîne par la fusion de deux fragments. Notons que dans toutes ces méthodes un des composés de départ contient une fonction acétylénique vrai.

Nous examinerons d'abord l'aminométhylation des acétyléniques vrais :



Cette réaction, qui constitue l'une des nombreuses applications de la réaction de Mannich, est celle qui a connu le plus grand succès parmi les méthodes de synthèse des amines tertiaires, α -acétyléniques.

C'est Mannich lui-même qui, en 1933, prépara le premier, par cette voie, quelques dialcoyl-phénylpropargyl-amines à partir du phénylacétylène (22).

Quelques années plus tard, Coffmann (23) et Carothers (24) obtinrent de même façon des amines tertiaires à partir du vinylacétylène.

L'acétylène lui-même, sous pression et en présence de catalyseurs, subit une ou deux fois l'aminométhylation, en donnant une mono- et une diamine acétylénique. Avec la diméthylamine, par exemple, on obtient le diméthylamino-1 propyne-2 et le bis-diméthylamino-1,4 butyne-2 (25).

L'étude de l'aminométhylation des composés acétyléniques vrais a été reprise par Jones, Marszak et Bader (26), puis par Marszak et ses collaborateurs (7) (10) (27 à 32).

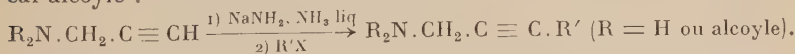
Ils constatèrent, entre autres, que cette réaction est réalisable dans des conditions modérées, même avec des composés tels que l'hexyne-1, l'heptyne-1, etc..., dans lesquels l'hydrogène de la fonction acétylénique vrai n'est pas activé par la conjugaison de la triple liaison avec une double liaison éthylénique ou un noyau benzénique.

Cette réaction s'effectue aussi aisément avec un composé acétylénique vrai, contenant une fonction alcool estérifié ou éthérifié. Par contre, la réaction de Mannich donne souvent des résultats médiocres avec les acétyléniques vrais contenant un groupement hydroxyle libre en position α (26) (38).

On peut rapprocher de cette méthode une synthèse réalisée par Viguier en 1913 déjà, c'est-à-dire avant que la réaction de Mannich ne soit connue. Cet auteur, par action du dérivé magnésien du propyne sur le diméthylformamide a obtenu une amine tertiaire diacétylénique de formule $(C_2H_5)_2N \cdot CH(C \equiv C \cdot CH_3)_2$ (21).

Signalons enfin un brevet de l'I. G., d'après lequel par addition de l'acétylène aux amines secondaires sous pression et en présence de catalyseurs, on aboutit à des amines tertiaires de formule générale $CH_3 \cdot CH(NR'R'') \cdot C \equiv CH$ (40) (41). Rose et ses collaborateurs (42) (43) supposent que le produit intermédiaire de cette réaction est une vinylamine $RR'N \cdot CH = CH_2$.

Une dernière méthode de synthèse des amines α -acétyléniques consiste à appliquer au cas de la propargylamine la réaction classique d'allongement de la chaîne d'un composé acétylénique vrai par un radical alcoyle :



Différentes propargylamines ont été ainsi transformées en amines α -acétyléniques bisubstitué (6) (7) (10).

Les amines acétyléniques, dans lesquelles les deux fonctions sont séparées par plus d'un atome de carbone, sont restées inconnues jusqu'à ces dernières années.

En 1950 et 1951, Dufraisse et ses collaborateurs, au cours de leurs recherches sur le rubrène, ont décrit certaines amines aromatiques, contenant une fonction acétylénique (45) (46).

En ce qui concerne les amines β -acétyléniques, le diméthylamino-1 butyne-3, $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, a été préparé en 1951 par Marszak et Epsztejn par action de la diméthylamine sur le benzènesulfonate de butyne-3 ol-1.

Par allongement de la chaîne de cette nouvelle amine acétylénique, quelques composés à fonction acétylénique bisubstitué, $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{R} = \text{alcyle}$), ont également été obtenus (44).

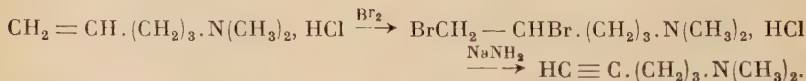
II. — Synthèse des amines tertiaires et des composés d'ammoniums quaternaires contenant une fonction acétylénique en diverses positions.

Nous présenterons d'abord les recherches concernant la préparation des amines à fonction acétylénique vrai, qui constituent le point de départ pour les autres synthèses décrites dans ce chapitre.

En ce qui concerne les amines β -acétyléniques, comme nous venons de le voir, le diméthylamino-1 butyne-3 avait déjà été obtenu par Marszak et Epsztejn (44).

En faisant agir la diéthylamine sur le benzène sulfonate du butyne-3 ol-1, nous avons préparé de façon analogue le diéthylamino-1 butyne-3, $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Pour la synthèse de l'amine γ -acétylénique, $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, nous avons d'abord essayé (53) (54) la transformation du diméthylamino-1 pentène-4, produit connu (50), en diméthylamino-1 pentyne-4 par la voie classique :



Toutefois cette méthode est assez laborieuse et le rendement total laisse à désirer.

Dans ces conditions, il nous a paru préférable d'utiliser comme matière première un composé contenant déjà la fonction acétylénique, à savoir un halogénure ou arylsulfonate du pentyne-4 ol-1.

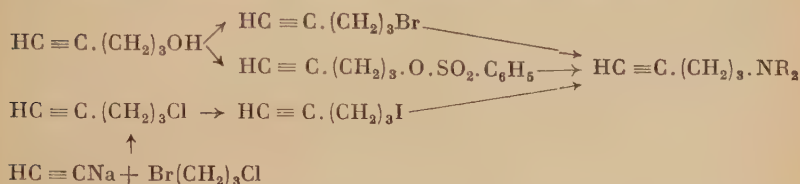
Parmi ces esters, le bromo-1 pentyne-4 a été obtenu impur avec un rendement de 13 p. 100 par Eglington et Whiting (47), à partir du pentyne-4 ol-1. En modifiant légèrement les conditions expérimentales, nous avons abouti avec un rendement meilleur, à un bromo-pentyne pur.

Toutefois il s'est montré plus avantageux de préparer l'esther benzène-sulfonique du pentynol, qui s'obtient facilement par action du chlorure de benzène sulfonyl sur cet alcool, en présence de soude aqueuse.

D'autre part, nous avons également préparé, d'après Henne et Greenlee (48), le chloro-1 pentyne-4 par action du chloro-1 bromo-3 propane sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide et transformé ce chlorure en iodure.

En faisant agir la diméthyl- ou la diéthylamine sur ces dérivés iodé, bromé ou benzènesulfonylé, nous avons obtenu avec un rendement satisfaisant, le diméthyl- et le diéthylamino-1 pentyne-4.

L'ensemble de ces réactions est représenté par le schéma suivant :



Les amines tertiaires δ -acétyléniques, le diméthyl- et le diéthylamino-1 hexyne-5, $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5), ont été obtenues de façon analogue avec l'iodo-1 hexyne-5, dont la préparation à partir du chloro-1 bromo-4 butane a été décrite par Newman et Wotiz (49).

De même, une amine ϵ -acétylénique, le diméthylamino-1 heptyne-6 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, a été préparée à partir de l'iodo-1 heptyne-6 que nous avons obtenu par action de l'iodure de sodium sur le chloro-1 heptyne-6, composé déjà connu (49).

Enfin, le diméthylamino-1 undécyne-10, $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ a été obtenu par action de la diméthylamine sur l'iodo-1 undécyne-10, préparé à partir du chloro-1 undécyne-10.

La constitution de ces nouvelles bases a été confirmée par le dosage des fonctions acétyléniques (56) et aminée, ainsi que par l'hydrogénation catalytique.

Les constantes des produits obtenus et de leurs dérivés sont consignées dans le tableau I.

Les composés que nous venons de décrire se prêtent aux réactions habituelles des acétyléniques vrais.

Citons d'abord l'alcoylation. Celle-ci a été réalisée par action des bromures ou iodures d'alcoyles sur les dérivés sodés de ces amines dans l'ammoniac liquide :



en utilisant une technique déjà décrite dans le cas des amines α -acétyléniques (6).

Les amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires acétyléniques bisubstitués ainsi préparés sont cités dans le tableau II.

TABLEAU I. — *Amines tertiaires à fonction acétylénique vrai et composés d'ammoniums quaternaires correspondants.*

Formule	Eb	n_D	Iodure d'ammonium quaternaire
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. . .	85°/110 mm	$n_D^{48} = 1,4390$	
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (*) . . .	72°/115 mm	$n_D^{45} = 1,4340$	F = 224°-225° (a)
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. . .	76°/40 mm	$n_D^{22} = 1,4380$	F = 176° (b)
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (*) . . .	53°/20 mm	$n_D^{19} = 1,4320$	F = 162°-163° (a)
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. . .	72°/15 mm	$n_D^{45} = 1,4430$	F = 148° (b)
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	76°/20 mm	$n_D^{24} = 1,4410$	F = 132°-133° (a)
$\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	83°/0,1 mm	$n_D^{21} = 1,4460$	F = 129° (a)

(a) Dérivé iodométhylé. (b) Dérivé iodoéthylé.
 (*) Ce produit a été préparé également, en même temps, par Campbell et coll. (8).

TABLEAU II. — *Amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires à fonction acétylénique bisubstitué.*

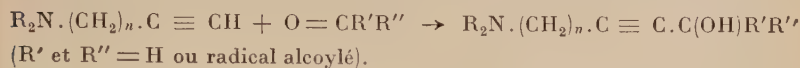
Formule	Eb	n_D	Dérivé iodométhylé
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	72°/35 mm	$n_D^{48} = 1,4450$	F = 141°-142°
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	73°/18 mm	$n_D^{26} = 1,4410$	F = 181°-182°
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	86°-87°/18 mm	$n_D^{20} = 1,4430$	F = 151°-152°
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	75°-76°/18 mm	$n_D^{49} = 1,4420$	F = 144°
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	85°/13 mm	$n_D^{48} = 1,4450$	F = 156°-157°
$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	95°/0,1 mm	$n_D^{48} = 1,4530$	F = 108°
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. . .	90°-91°/18 mm	$n_D^{48} = 1,4500$	F = 83°

En présence de nickel de Raney, ces composés absorbent la quantité théorique d'hydrogène.

L'un de ces produits, le diméthylamino-1 octyne-4, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, a été hydraté par Kouklès (58) dans notre

laboratoire. Il a fourni un mélange de deux aminocétone isomères, le diméthylamino-1 octanone-4 et 5.

Nous avons examiné ensuite les possibilités de passage d'une amine à fonction acétylénique vrai aux amino-alcools α -acétyléniques :

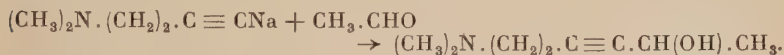


Rappelons que dans le cas des amines α -acétyléniques de telles réactions avaient déjà été décrites par quelques auteurs (9) (38) (59).

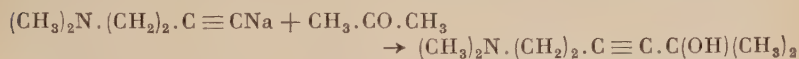
En faisant agir le formol sur le dérivé sodé du diméthylamino-1 butyne-3 dans l'ammoniac liquide, nous avons obtenu le diméthylamino-1 pentyne-3 ol-5 :



Dans les mêmes conditions, l'action de l'acétaldéhyde permet d'aboutir à un alcool secondaire α -acétylénique ω -aminé, le diméthylamino-1 hexyne-3 ol-5.

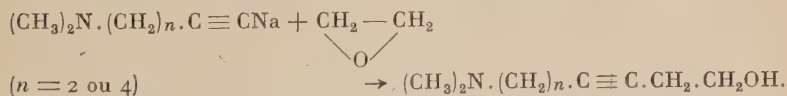


Enfin, en employant l'acétone, on obtient un aminoalcool tertiaire, le diméthylamino-1 méthyl-5 hexyne-3 ol-5 :



Nous avons également préparé les aminoalcools acétyléniques, dans lesquels la fonction alcoolique se trouve plus éloignée de la triple liaison que dans le cas précédent.

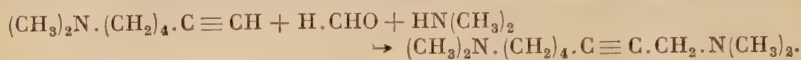
Ainsi, par action de l'oxyde d'éthylène sur les dérivés sodés du diméthylamino-1 butyne-3 et du diméthylamino-1 hexyne-5 nous avons obtenu des alcools β -acétyléniques ω -aminés, respectivement le diméthylamino-1 hexyne-3 ol-6 et le diméthylamino-1 octyne-5 ol-8 :



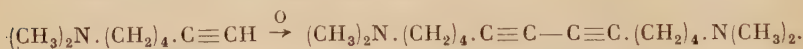
D'autres essais ont été réalisés, afin d'indiquer la possibilité de passage de nos amines acétyléniques vrais aux α, ω -diamines mono- ou diacétyléniques.

L'une des voies possibles était l'aminométhylation (réaction de Manich), qui a déjà été réalisée dans le cas d'une amine α -acétylénique (25) (37). Nous avons essayé cette réaction dans le cas d'un composé où les fonctions aminée et acétylénique sont séparées par plusieurs atomes de carbone. Ainsi, par action du formol et de la diméthylamine sur le diméthylamino-1 hexyne-5 nous avons obtenu le *bis*-diméthyl-

amino-1,7 heptyne-2, composé dans lequel les deux groupements aminés se trouvent à des distances différentes de la fonction acétylénique :



D'autre part, en soumettant le diméthylamino-1 hexyne-5 à l'action de l'oxygène, en présence de chlorure cuivreux, nous avons obtenu le bis-diméthylamino-1,12 dodécadiyne-5,7 :



Les constantes des aminoalcools et diamines obtenus, ainsi que celles de leurs dérivés iodométhylés, sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III. — *Aminoalcools et diamines acétyléniques et sels d'ammoniums quaternaires correspondants.*

Formule	Eb	n_D	Dérivé iodométhylé
$\text{HOCH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	77°/0,05 mm	$n_D^{18} = 1,4730$	F = 174°-175°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	75°-77°/0,7 mm	$n_D^{17} = 1,4700$	F = 111°-112°
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	73°-74°/0,1 mm	$n_D^{15} = 1,4620$	F = 126°-127°
$\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	72°/0,2 mm	$n_D^{15} = 1,4720$	F = 155°-156°
$\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	89°/0,1 mm	$n_D^{15} = 1,4750$	F = 91°-92°
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	101°/8 mm	$n_D^{20} = 1,4520$	F = 191°-192°
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \cdot \cdot$	142°/0,2 mm	$n_D^{27} = 1,4960$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C}$			

Nous avons pu observer que les sels d'ammoniums β , γ et δ -acétyléniques, contrairement aux sels d'ammoniums α -acétyléniques (57) peuvent être hydrogénés complètement sans subir d'hydrogénolyse entre le carbone et l'azote. Nous reviendrons sur cette question dans une autre partie de ce travail.

Nous traiterons également plus loin des propriétés pharmacologiques des sels d'ammoniums quaternaires décrits ici.

Enfin, nous avons pu constater que les amines à fonction acétylénique vrai se prêtent à deux autres réactions, classiques dans le cas des acétyléniques vrais non aminés : la carbonatation et l'éthoxycarbonylation (voir Deuxième Partie).

III. — Recherches sur la réduction des amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires acétyléniques.

1^o Préparation des amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires éthyléniques cis et trans.

A la suite des progrès considérables réalisés dans la chimie des acétyléniques, un grand nombre de composés de cette série sont devenus plus facilement abordables que les dérivés éthyléniques correspondants.

La semi-hydrogénation des acétyléniques présente donc un intérêt considérable et de nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet au cours des dernières décades.

Ces recherches ont conduit à l'élaboration des méthodes de réduction sélective, qui donnent la possibilité de semi-hydrogéner la triple liaison avant que la double liaison soit attaquée. Il a été même constaté, qu'en présence de certains réactifs ou catalyseurs, seule la triple liaison est hydrogénée et la réduction s'arrête au stade éthylénique.

L'intérêt de la semi-hydrogénation des composés acétyléniques est encore accru par le fait que, selon la méthode employée, elle permet souvent d'obtenir au choix l'un des isomères éthyléniques, cis ou trans, possibles (60 à 81).

Les amines tertiaires à fonction acétylénique bisubstituée préparées dans notre laboratoire semblaient donc constituer des matières premières indiquées pour l'obtention des amines éthyléniques correspondantes de configuration déterminée, produits pour la plupart inconnus (141).

La réalisation de ces synthèses devrait nous permettre d'étudier parallèlement les propriétés des isomères cis et trans de ces amines tertiaires éthyléniques.

De plus, nous avons voulu comparer le comportement physiologique des dérivés d'ammoniums quaternaires de ces dernières entre eux, ainsi qu'avec les acétyléniques correspondants (voir partie physiologique).

Nous avons constaté que la semi-hydrogénation des amines acétyléniques peut être réalisée de façon stéréospécifique.

Pour préparer les isomères trans, nous avons effectué la réduction au moyen du sodium dans l'ammoniac liquide, selon la méthode due à Campbell et Eby (73); voir aussi (74) et (75). Les composés trans ainsi obtenus se sont montrés parfaitement purs.

Pour aboutir aux isomères cis nous avons eu recours à la semi-hydrogénation catalytique, en présence d'un catalyseur au palladium, à la température et pression ordinaires. Cette méthode est également connue depuis longtemps (60 à 64) (66 à 73). Notons toutefois, que le catalyseur couramment utilisé dans notre laboratoire, préparé à partir de 0,5 g de chlorure de palladium et 100 g d'alumine activée, s'est montré

particulièrement satisfaisant : il est sélectif et les produits obtenus ne contiennent que de très petites quantités d'isomère trans.

Les amines éthyléniques cis et trans obtenues, ainsi que les dérivés iodométhylés correspondants sont cités, avec leurs constantes, dans le tableau IV. Les quelques termes déjà connus sont indiqués à titre de comparaison.

On remarquera, que les points d'ébullition des isomères cis et trans sont très rapprochés. Les indices de réfraction accusent de légères différences, qui toutefois ne présentent aucun caractère de régularité. Par contre, dans tous les cas étudiés, la densité des composés trans a été trouvée inférieure à celle des isomères cis correspondants. En ce qui concerne les sels d'ammoniums, les dérivés trans fondent généralement à une température plus élevée que les composés cis.

Spectres des amines tertiaires éthyléniques cis et trans. —

Nous avons examiné les spectres infra-rouges de la plupart de ces composés. Il est bien connu que les isomères cis sont caractérisés par une bande vers 700 cm^{-1} , due à la vibration de déformation des liaisons C — H hors du plan contenant les quatre atomes de carbone. Les isomères trans donnent pour le même type de vibrations des bandes intenses très spécifiques à 965 cm^{-1} .

D'autre part, la fréquence de valence de la double liaison est généralement un peu plus élevée dans le cas des dérivés trans : elle se place vers 1650 cm^{-1} pour la forme cis et vers 1670 cm^{-1} pour la forme trans.

Dans tous les produits examinés, de façon générale, on n'observe pas pour les composés trans la bande à 700 cm^{-1} due à l'isomère cis. Par contre, on observe souvent une faible absorption vers 965 cm^{-1} dans le cas des dérivés cis. Cette bande est due à la présence d'une faible quantité de composé trans.

Lorsque la chaîne carbonée attachée à la double liaison est longue (supérieure à quatre atomes de carbone), on observe une bande étroite vers 720 cm^{-1} due aux vibrations de torsion de cette chaîne. Par conséquent, il y a recouvrement de cette bande avec celle due à la forme cis. Cependant la bande caractéristique de l'isomère cis beaucoup plus large peut en général être mise en évidence, sauf dans le cas où celui-ci est présent en faible quantité. Toutefois, comme on n'observe pas de trace de la bande cis dans les composés trans du début de la série jusqu'à C₄ (composés I à VIII), il est raisonnable de conclure que dans tous les cas l'isomère trans est pur.

Dans quelques cas nous avons étudié également les spectres Raman. La fréquence caractéristique de la double liaison se place pour le cis-diméthylamino-1 heptène-2 (VII) et pour le cis-diméthylamino-1 hexène-3 (XIII) à 1665 cm^{-1} et pour leurs isomères trans (VIII et XIV) à 1675 cm^{-1} .

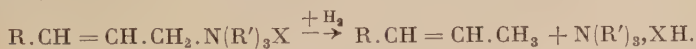
pK des amines tertiaires éthyléniques cis et trans. — Enfin, des mesures de pK montrent que les composés cis sont des bases légèrement plus faibles que les composés trans correspondants.

	Cis	Trans
$C_4H_9 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3$. . .	9,4	9,6
$CH_3 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. . .	9,6	9,8
$C_2H_5 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. . .	9,7	10,0
$HOCH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. . .	9,17	9,3

Nous exposerons plus loin les résultats d'une étude comparative des propriétés physiologiques des composés d'ammoniums éthyléniques cis et trans.

2° Étude analytique de l'hydrogénolyse des composés d'ammoniums quaternaires non saturés.

Il était déjà connu que divers composés d'ammoniums quaternaires contenant une fonction éthylénique en position α subissent une scission entre le carbone et l'azote au cours de leur hydrogénation par voie chimique (83 à 88) ou catalytique (89 à 92) :



L'hydrogénolyse dépend du catalyseur choisi; elle a été surtout observée avec le platine, plus rarement avec le palladium ou le nickel Raney (90 à 92).

En ce qui concerne l'hydrogénation des composés d'ammoniums quaternaires acétyléniques, il avait été constaté, dans notre laboratoire, qu'en présence de palladium ou de nickel Raney, ils se laissent sélectivement réduire en éthyléniques correspondants (31).

Avec le platine par contre, une hydrogénolyse très prononcée accompagne dès le début l'hydrogénation.

Dans tous les travaux cités, l'hydrogénolyse n'a été étudiée qu'en isolant les produits de la réaction et en se basant sur la quantité totale d'hydrogène absorbé.

Il nous a semblé intéressant de pouvoir déterminer quantitativement cette scission, et ceci à n'importe quel stade de l'hydrogénation. Il s'agissait donc de trouver une méthode analytique appropriée.

Nous nous sommes guidés par les considérations suivantes.

L'hydrogénolyse se traduit par le passage d'un sel d'ammonium quaternaire, composé neutre, à un sel d'amine tertiaire qui, au sein d'un solvant organique tel que l'alcool et en présence d'un indicateur approprié, doit se comporter comme un acide libre (57) (95).

Ainsi nous avons vérifié que l'iodhydrate de triméthylamine peut être dosé avec précision, dans l'alcool à 90 p. 100, par une solution alcoolique de soude en présence de phénolphthaléine. On peut ensuite

TABLEAU IV

Amines tertiaires éthyliques cis et trans et iodures d'ammoniums quaternaires correspondants.

Formule		Eb	n_D	d_{20}^{20}	R. M. Calc.	R. M. Tr.	Dérivé iodo-méthylé F
I. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	cis	90°-91°	$n_D^{20} = 1,4210$	0,7563	33,38	33,12	169°
II.	trans	88°-89°	$n_D^{20} = 1,4220$	0,7444	33,38	33,79	164°
III. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	cis	68°/120 mm	$n_D^{20} = 1,4230$	0,7646	38,00	37,64	159°
IV.	trans	60°/100 mm	$n_D^{20} = 1,4170$	0,7478	38,00	38,20	171°-172°
V. $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	cis	84°/105 mm	$n_D^{20} = 1,4290$	0,7805	42,62	41,94	102°-103°
VI.	trans	83°-84°/100 mm	$n_D^{20} = 1,4270$	0,7706	42,62	42,30	153°
VII. $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	cis (a)	77°/38 mm	$n_D^{20} = 1,4330$	0,7760	47,23	47,22	119°
VIII.	trans (b)	70°5/25 mm	$n_D^{20} = 1,4315$	0,7710	47,23	47,38	170°
IX. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	cis	70°/10 mm	$n_D^{20} = 1,4340$	0,7877	51,85	51,24	148°

XII.	trans	61°/85 mm	$n_D^{18} = 1,4250$	0,7701	38,00	37,53	267°
XIII.	$C_2H_5CH = CH(CH_2)_2N(CH_3)_2$	cis	61°/45 mm	$n_D^{16} = 1,4300$	0,7808	42,62	42,06	165°
XIV.	trans	73°/60 mm	$n_D^{16} = 1,4310$	0,7780	42,62	42,34	193°-194°
XV.	$C_6H_{13}CH = CH(CH_2)_4N(CH_3)_2$	cis	83°/0,1 mm	$n_D^{18} = 1,4480$	0,8064	70,32	69,79	195°-196°
XVI.	trans	81°-82°/0,1 mm	$n_D^{15} = 1,4490$	0,8048	70,32	70,04	189°-190°
XVII.	$HOCH_2CH = CHCH_2N(CH_3)_2$	cis (a)	63°/0,5 mm	$n_D^{20} = 1,4625$	0,9171	34,91	34,59	98°
XVIII.	trans	73°/2 mm	$n_D^{15} = 1,4640$	0,9156	34,91	34,20	85°-86°
XIX.	$HOCH_2CH_2CH = CHCH_2N(CH_3)_2$	cis (a)	98°/12 mm	$n_D^{17} = 1,4652$				78°
XX.	trans	110°/16 mm	$n_D^{20} = 1,4610$	0,9030	39,52	39,22	88°-89°
XXI.	$CH_3CH(OH)CH = CHCH_2N(CH_3)_2$	cis (a)	53°-56°/1 mm	$n_D^{18} = 1,4570$				130°
XXII.	trans	101°/19 mm	$n_D^{20} = 1,4570$	0,8959	39,52	39,26	109°-110°
XXIII.	$CH_3COOCH_2CH = CHCH_2N(CH_3)_2$	cis (a)						122°
XXIV.	trans						105°-106°

(a) Produit préparé également par Marszak et collaborateurs (31, 82).

(b) Produit préparé également par Campbell et collaborateurs (8).

titrer, en présence de bleu de bromophénol, l'amine libérée. Les deux résultats concordent.

Nous avons donc hydrogéné divers iodures d'ammoniums quaternaires contenant une fonction non saturée, en présence de nickel Raney, platine Adams ou palladium sur alumine, à température et pression ordinaires, en déterminant, comme il vient d'être indiqué, la quantité d'iodhydrate d'amine tertiaire résultant de l'hydrogénolyse, à divers stades de l'hydrogénation.

Les sels quaternaires utilisés ont été préparés dans notre laboratoire, suivant des techniques déjà décrites (31) (32) (44) (93) (94).

Comme catalyseurs, nous avons utilisé le platine Adams, le nickel Raney et le palladium sur alumine déjà cité.

Le solvant employé est l'alcool éthylique redistillé après avoir été traité sous agitation par un catalyseur (Pt ou Pd), dans une atmosphère d'hydrogène.

A la fin de chaque opération l'acidité a été dosée au moyen d'une solution alcoolique de soude 0,1 N en présence de phénolphthaléine, puis la basicité a été déterminée au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N, en présence de bleu de bromophénol.

Les résultats que nous avons obtenus avec les divers catalyseurs sont représentés sur le tableau V.

Notons que nous avons également isolé les produits résultant de l'hydrogénolyse : l'iodhydrate de triméthylamine toujours formé et, dans le cas de l'hydrogénation de l'iodure de triméthylammonium-1 heptyne-2, nous avons en outre isolé et caractérisé l'autre produit de scission, l'heptane.

On voit d'après ce tableau, que les résultats sont très différents, d'une part, suivant la nature et l'emplacement de la liaison multiple et, d'autre part, suivant la nature du catalyseur.

Dans aucun cas l'hydrogénolyse n'a été constatée avec les composés contenant une liaison multiple en position β ; d'ailleurs la même observation a été faite avec les composés d'ammoniums γ , δ , etc. acétyléniques.

En ce qui concerne les composés α -acétyléniques, avec le platine l'absorption atteint trois molécules et l'hydrogénolyse est alors complète. Avec le nickel Raney, l'hydrogénolyse progresse moins vite qu'avec le platine et l'hydrogénation s'arrête après l'absorption de quantités d'hydrogène variables d'une expérience à l'autre, mais toujours supérieures à deux molécules.

Avec le palladium, l'hydrogénation s'arrête généralement après absorption d'une molécule d'hydrogène et on n'observe alors pas d'hydrogénolyse.

La figure suivante représente les progrès de l'hydrogénolyse au cours de l'hydrogénation des composés :

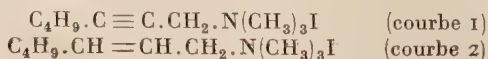
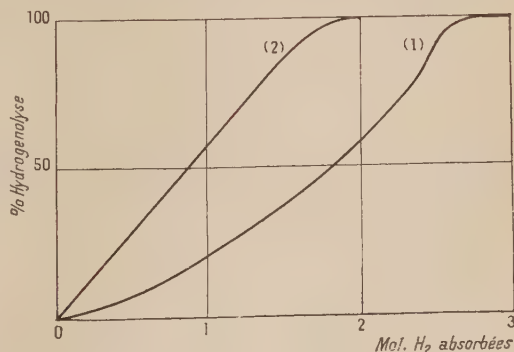


TABLEAU V. — *Hydrogénation et hydrogénolyse des sels d'ammoniums quaternaires non saturés.*

Produit	p. 100 (CH ₃) ₃ N, IH formé après absorption de		
	1 H ₂	2 H ₂	3 H ₂
<i>Catalyseur : Platine Adams.</i>			
HC ≡ C.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	38,3 (*)	96,4 (*)	
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .C ≡ C.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	21,5	60	100
(CH ₃) ₃ C.C ≡ C.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	21,3	64,2	99,9
CH ₃ .CH(OH).C ≡ C.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	31,8	67	98
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .CH = CH.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	63,7	99,5	
C ₂ H ₅ .C ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
<i>Catalyseur : Ni Raney.</i>			
CH ₃ .(CH ₂) ₅ .C ≡ C.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	14,4	57	(**)
HC ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
CH ₃ .C ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
C ₂ H ₅ .C ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .C ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .C ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
<i>Catalyseur : Pd/alumine.</i>			
CH ₃ .(CH ₂) ₃ .C ≡ C.CH ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
CH ₃ .(CH ₂) ₂ .C ≡ C.(CH ₂) ₂ .N(CH ₃) ₃ I	0	0	
(*) Le produit de scission étant dans ce cas gazeux, l'absorption d'une et de deux molécules d'hydrogène observée ne correspond pas à la réalité. Le chiffre porté dans la 2 ^e colonne correspond probablement à environ 3 H ₂ et celui de la 1 ^{re} colonne, à environ 1,5 H ₂ .			
(**) Les résultats de l'hydrogénation complète pour trois essais différents ont été pour des absorptions de 2,22, 2,45 et 2,5 H ₂ respectivement de 76,2, 84,4 et 86,3 p. 100.			

On voit que dans le cas du composé acétylénique la scission, lente au début, devient plus rapide par la suite, pour ralentir de nouveau très progressivement. Dans le cas du composé éthylénique, l'allure de la courbe est nettement différente. L'hydrogénolyse est



rapide dès le début et c'est seulement vers la fin de l'hydrogénation que l'on observe un ralentissement. On peut donc supposer que la scission est faible sinon nulle, au stade acétylénique et qu'elle s'effectue surtout après formation du composé éthylnénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Composés acétyléniques.

a) Amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires à fonction acétylénique vrai.

Diéthylamino-1 butyne-3 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — 25 g (0,12 mol) d'ester benzène-sulfonique du butyne-3 ol-1 et 22 g de diéthylamine dans 100 cm³ de dioxane sont laissés en contact 12 heures dans un récipient scellé. A la fin, on chauffe 1/2 heure à 70°. Le produit de la réaction est acidifié au moyen d'acide chlorhydrique dilué. Le dioxane est chassé. On ajoute quelques cm³ d'eau et alcalinise par un excès de lessive de soude. On extrait à l'éther, sèche sur de la potasse et distille. On obtient ainsi 6 g (0,05 mol) de base, $\text{Eb}_{110} = 85^\circ$; $n_D^{18} = 1,4390$.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 76,74; H, 12,08; N, 11,19. — Tr. : C, 76,43; H, 12,08; N, 11,00.

Diméthylamino-1 pentyne-4 ⁽¹⁾ $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. — 1. A PARTIR DU DIMÉTHYLAMINO 1 PENTÈNE-4. — Cette amine éthylnénique a été préparée par action de la diméthylamine sur le bromopentène obtenu d'après Gaubert, Linstead et Rydon (51) et Paul (52).

5,6 g (0,05 mol) de base sont acidifiés par une solution d'acide chlorhydrique jusqu'à légère acidité au tournesol. On ajoute alors goutte à goutte, en refroidissant extérieurement par la glace et en agitant énergiquement, 8 g de brome. La solution reste incolore pendant toute la durée de l'addition et devient légèrement jaunâtre à la fin. On chasse l'eau sous vide, reprend par de l'alcool bouillant, précipite par de l'éther. Les cristaux ainsi obtenus sont essorés, lavés à l'éther et séchés sous vide.

On prépare par ailleurs une suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide (96), à partir de 7 g de sodium, 1/2 litre d'ammoniac et 0,2 g de nitrate ferrique. On introduit par petites portions le chlorhydrate de diméthylamino-1 dibromo-4,5 pentane, en agitant et en refroidissant énergiquement, l'opération étant entièrement effectuée dans un courant d'azote.

On maintient 2 heures en contact, laisse évaporer l'ammoniac, puis ajoute 200 cm³ d'éther. Le résidu solide est éliminé par filtration et le

(¹) Produit préparé également par Campbell et coll. (8).

produit distillé. On obtient ainsi 2,2 g (0,02 mol) de la base attendue, $Eb_{118} = 72^{\circ}$; $n_D^{15} = 1,4340$.

Dosage de la fonction acétylénique (56) : 99,3 p. 100. Basicité vis-à-vis du bleu de bromophénol : 99,1 p. 100.

Anal. : $C_7H_{13}N$: Calc. p. 100 : C, 75,59; H, 11,79; N, 12,60. — Tr. : C, 75,35; H, 11,84; N, 12,68.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 224^{\circ}-225^{\circ}$.

Anal. : $C_8H_{18}NI$: Calc. p. 100 : I, 50,15. — Tr. : I, 50,03.

Absorbe 2 molécules d'hydrogène en présence de nickel Raney en donnant quantitativement le dérivé saturé déjà connu, $F = 226^{\circ}$ (Valeur et Luce (97) indiquent 225°).

CHLORHYDRATE : $F = 135^{\circ}$.

Anal. : $C_7H_{14}NCl$: Calc. p. 100 : Cl, 24,04. — Tr. : Cl, 23,60.

2. A PARTIR D'UN ESTER MINÉRAL DU PENTYNE-4 OL-1.

Bromo-1 pentyne-4. — Dans un ballon de 200 cm³ à trois tubulures, muni d'une agitation mécanique à joint rodé cylindrique, refroidi extérieurement par un mélange glace-sel, on introduit 44,6 g de PBr_3 . On ajoute goutte à goutte un mélange de 35 g de pentynol obtenu d'après Jones (98) et de 8,8 g de pyridine, la température étant maintenue à 0° . Lorsque l'addition est terminée on adapte sur l'appareil un réfrigérant descendant, on plonge le ballon dans un bain d'huile et on distille en agitant, sous 70 mm, en amenant la température du bain progressivement jusqu'à 150° . Le distillat est lavé à l'eau et séché sur chlorure de calcium. La distillation fournit deux fractions :

a) 17 g, $Eb_{110} = 80^{\circ}-82^{\circ}$; $n_D^{14} = 1,4830$. Ce composé est bien le bromure cherché.

Anal. : C_5H_7Br : Calc. p. 100 : C, 40,82; H, 4,80; Br, 54,37. — Tr. : C, 40,72; H, 4,73; Br, 54,83.

b) 15 g, $Eb_{12} = 80^{\circ}$, probablement un bromure de bromopentène.

Anal. : $C_5H_8Br_2$: Calc. p. 100 : C, 26,32; H, 3,53; Br, 70,13. — Tr. : C, 26,42; H, 3,74; Br, 70,13.

Benzène-sulfoxy-1 pentyne-4. — A un mélange de 28 g de pentyne-4 ol-1 et de 58,8 g de chlorure de benzène-sulfonyle refroidi extérieurement par de la glace on ajoute, en agitant, 44 g de soude aqueuse à 30 p. 100, la température étant maintenue inférieure à 25° . On agite encore pendant 2 heures. On décante, extrait à l'éther, sèche sur chlorure de calcium et chasse sous vide à 100° . Le produit brut ainsi obtenu peut être utilisé tel quel pour la préparation des amines.

Iodo-1 pentyne-4. — Préparé par chauffage pendant 24 heures au reflux du chloro-1 pentyne-4 avec un excès d'iodure de sodium dans l'acétone. Le chloro-1 pentyne-4 a été obtenu d'après Henne et Green-

lee (48) par action du chloro-1 bromo-3 propane sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide.

Par condensation des bromo-, iodo- ou benzènesulfoxy-pentyne avec la diméthylamine en solution dioxanique, 24 heures à température ordinaire (dérivé iodé et benzène-sulfonate) ou 2 heures à 80° (dérivé bromé) comme pour le diéthylamino-1 butyne-3, on obtient, avec un rendement de 60 à 70 p. 100, le diméthylamino-1 pentyne-4, dont les constantes sont signalées plus haut.

Diéthylamino-1 pentyne-4 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Obtenu de la même façon avec la diéthylamine. $\text{Eb}_{40} = 76^\circ$; $n_D^{22} = 1,4380$.

Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 77,63; H, 12,31; N, 10,06. — *Tr.* : C, 77,39; H, 12,32; N, 10,19.

DÉRIVÉ IODOÉTHYLÉ : $F = 176^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NI}$: Calc. p. 100 : I, 43,00. — *Tr.* : I, 43,69.

Diméthylamino-1 hexyne-5 ⁽¹⁾ $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. — Obtenu par action de la diméthylamine sur l'iodo-1 hexyne-5 préparé d'après Newman et Wotiz (49). $\text{Rdt} = 70$ p. 100. $\text{Eb}_{20} = 53^\circ$; $n_D^{19} = 1,4320$.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 76,72; H, 12,08; N, 11,18. — *Tr.* : C, 76,39; H, 12,12; N, 11,49.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 162^\circ$ - 163° .

Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NI}$: Calc. p. 100 : I, 47,52. — *Tr.* : I, 47,15.

En présence de nickel Raney, absorbe deux molécules d'hydrogène en donnant le composé saturé correspondant déjà connu, $F = 165^\circ$ (v. Braun (99) indique 167°).

CHLORHYDRATE : $F = 164^\circ$ - 165° .

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$: Calc. p. 100 : Cl, 21,94. — *Tr.* : Cl, 21,58.

Diéthylamino-1 hexyne-5 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Obtenu de même avec la diéthylamine. $\text{Eb}_{15} = 72^\circ$; $n_D^{15} = 1,4430$.

Anal. : $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 78,36; H, 12,50; N, 9,14. — *Tr.* : C, 78,44; H, 12,50; N, 9,09.

DÉRIVÉ IODOÉTHYLÉ : $F = 148^\circ$.

Anal. : $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NI}$: Calc. p. 100 : I, 41,06. — *Tr.* : I, 41,65.

Diméthylamino-1 heptyne-6 $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. — Obtenu par action de la diméthylamine sur l'iodo-1 heptyne-6, lui-même préparé par double décomposition avec l'iodure de sodium dans l'acétone, à partir du chloro-1 heptyne-6, produit connu (Newman et Wotiz (49)). $\text{Rdt} = 70$ p. 100. $\text{Eb}_{20} = 76^\circ$; $n_D^{24} = 1,4410$.

(1) Produit préparé également par Campbell et coll. (8).

Anal. : $C_9H_{17}N$: Calc. p. 100 : C, 77,63 ; H, 12,31 ; N, 10,06. — Tr. : C, 77,25 ; H, 12,69 ; N, 10,19.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 132^{\circ}-133^{\circ}$.

Anal. : $C_{10}H_{20}NI$: Calc. p. 100 : I, 45,15. — Tr. : I, 44,92.

CHLORHYDRATE : $F = 117^{\circ}$.

Anal. : $C_9H_{18}NCl$: Calc. p. 100 : Cl, 20,19. — Tr. : Cl, 20,13.

Diméthylamino-1 undécyne-10 $HC \equiv C.(CH_2)_9.N(CH_3)_2$. — Obtenu par action, à la température ordinaire, de la diméthylamine en solution étherée sur l'iodo-1 undécyne-10, lui-même préparé à partir du chloro-1 undécyne-10 déjà connu (55). Rdt = 81 p. 100. $E_{b,1} = 83^{\circ}$; $n_D^{21} = 1,4460$.

Anal. : $C_{13}H_{25}N$: Calc. p. 100 : C, 79,93 ; H, 12,90. — Tr. : C, 79,90 ; H, 12,81.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 129^{\circ}$.

Anal. : $C_{14}H_{28}NI$: Calc. p. 100 : C, 49,84 ; H, 8,36 ; N, 4,15 ; I, 37,62. — Tr. : C, 49,83 ; H, 8,39 ; N, 4,03 ; I, 37,95.

b) Amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires à fonction acétylénique bisubstitué.

1. Amines γ -acétyléniques.

Diméthylamino-1 hexyne-4 $CH_3.C \equiv C.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$. — Dans un ballon de 500 cm³ à cinq tubulures, muni d'une agitation mécanique et refroidi extérieurement par un bain de carboglace et d'alcool, on introduit 200 cm³ d'ammoniac liquide, 0,1 g de nitrate ferrique, puis peu à peu 3 g (0,12 mol) de sodium. Lorsque l'amidure est formé, on ajoute goutte à goutte, sous un courant d'azote, 11 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 pentyne-4. On laisse agiter 1/2 heure, puis introduit goutte à goutte 16 g (0,11 mol) d'iodure de méthyle.

On laisse en contact 1 heure, puis on évapore l'ammoniac. On ajoute 100 cm³ d'éther saturé d'eau, sépare le résidu solide par filtration et distille. On obtient ainsi 7,5 g de produit, $E_{b,35} = 72^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4450$.

Anal. : $C_8H_{15}N$: Calc. p. 100 : C, 76,72 ; H, 12,08 ; N, 11,19. — Tr. : C, 76,79 ; H, 12,27 ; N, 11,50.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(alcool)} = 141^{\circ}-142^{\circ}$.

Anal. : $C_9H_{18}NI$: Calc. p. 100 : I, 47,52. — Tr. : I, 47,60.

La même méthode nous a permis d'obtenir les termes suivants :

Diméthylamino-1 heptyne-4 $C_2H_5.C \equiv C.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$. — $E_{b,18} = 73^{\circ}$; $n_D^{26} = 1,4410$.

Anal. : $C_9H_{17}N$: Calc. p. 100 : C, 77,63 ; H, 12,31 ; N, 10,06. — Tr. : C, 77,50 ; H, 12,50 ; N, 10,03.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 181^{\circ}-182^{\circ}$.

Anal. : $C_{10}H_{20}NI$: Calc. p. 100 : C, 42,69; H, 7,17; N, 4,98; I, 45,15. — *Tr.* : C, 42,35; H, 7,41; N, 4,62; I, 45,24.

Diméthylamino-1 octyne-4 $C_3H_7.C \equiv C.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$. — $Eb_{18} = 86^{\circ}-87^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4430$.

Anal. : $C_{10}H_{19}N$: Calc. p. 100 : C, 78,36; H, 12,50; N, 9,14. — *Tr.* : C, 77,71; H, 12,48; N, 9,16.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 151^{\circ}-152^{\circ}$.

Anal. : $C_{11}H_{22}NI$: Calc. p. 100 : C, 44,72; H, 7,54; N, 4,74; I, 43,00. — *Tr.* : C, 44,50; H, 7,47; N, 4,34; I, 43,10.

2. Amines δ -acétyléniques. — Ces composés ont été obtenus de façon analogue.

Diméthylamino-1 heptyne-5 $CH_3.C \equiv C.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. — $Eb_{18} = 75^{\circ}-76^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,4420$.

Anal. : $C_8H_{17}N$: Calc. p. 100 : C, 77,63; H, 12,31; N, 10,06. — *Tr.* : C, 77,49; H, 12,23; N, 10,14.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 144^{\circ}$.

Anal. : $C_{10}H_{20}NI$: Calc. p. 100 : C, 42,69; H, 7,17; N, 4,98; I, 45,15. — *Tr.* : C, 42,53; H, 7,26; N, 4,58; I, 44,80.

Diméthylamino-1 octyne-5 $C_2H_5.C \equiv C.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. — $Eb_{13} = 85^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4450$.

Anal. : $C_{10}H_{19}N$: Calc. p. 100 : C, 78,36; H, 12,50; N, 9,14. — *Tr.* : C, 78,53; H, 12,47; N, 9,05.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 156^{\circ}-157^{\circ}$.

Anal. : $C_{11}H_{22}NI$: Calc. p. 100 : C, 44,72; H, 7,54; N, 4,74; I, 43,00. — *Tr.* : C, 45,02; H, 7,32; N, 4,33; I, 42,60.

Diméthylamino-1 dodécyne-5 $C_6H_{13}.C \equiv C.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. — $Eb_{0,1} = 95^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4530$.

Anal. : $C_{14}H_{27}N$: Calc. p. 100 : C, 80,31; H, 13,00; N, 6,69. — *Tr.* : C, 80,14; H, 13,26; N, 6,92.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{acétone})} = 108^{\circ}$.

Anal. : $C_{15}H_{30}NI$: Calc. p. 100 : C, 51,25; H, 8,61; N, 3,98; I, 36,14. — *Tr.* : C, 51,24; H, 8,54; N, 3,57; I, 36,25.

3. Amine ϵ -acétylénique.

Diméthylamino-1 octyne-6 $CH_3.C \equiv C.(CH_2)_5.N(CH_3)_2$. — $Eb_{18} = 90^{\circ}-91^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4500$.

Anal. : $C_{10}H_{19}N$: Calc. p. 100 : C, 78,36; H, 12,50; N, 9,14. — *Tr.* : C, 78,26; H, 12,62; N, 9,17.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 83^{\circ}$.

Anal. : $C_{11}H_{22}NI$: Calc. p. 100 : I, 43,01. — *Tr.* : I, 42,54.

c) Aminoalcools acétyléniques.

Diméthylamino-1 pentyne-3 ol-5 $HOCH_2.C \equiv C.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$. — A 4 g d'amidure de sodium en suspension dans 150 cm³ d'éther, on ajoute 9,7 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 butyne-3 en agitant mécaniquement. Lorsque l'acétylure est formé, on introduit par petites portions 4,5 g de trioxyméthylène sec. On laisse agiter pendant 3 heures, décompose par 100 cm³ d'éther humide, puis par 50 cm³ d'eau en refroidissant extérieurement par un mélange glace-sel. On décante la couche étherée, extrait plusieurs fois à l'éther, sèche sur CO_3K_2 . Par distillation, on obtient 1,8 g de produit, $Eb_{0,05} = 77^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4730$.

Anal. : $C_7H_{13}ON$: Calc. p. 100 : C, 66,08; H, 10,30; N, 11,02. — *Tr.* : C, 66,03; H, 10,08; N, 11,02.

Le rendement de cette opération est particulièrement bas. Il n'a pu être amélioré par un contact plus prolongé, ni par un chauffage au reflux.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 174^{\circ}-175^{\circ}$.

Anal. : $C_8H_{18}ONI$: Calc. p. 100 : C, 35,68; H, 5,99; N, 5,20; I, 47,17. — *Tr.* : C, 35,56; H, 6,03; N, 5,08; I, 47,40.

Diméthylamino-1 hexyne-3 ol-5 $CH_3.CH(OH).C \equiv C.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$. — Obtenu dans les mêmes conditions avec 7,5 g d'acétaldéhyde monomère. $Eb_{0,7} = 75^{\circ}-77^{\circ}$; $n_D^{17} = 1,4700$.

Anal. : $C_8H_{18}ON$: Calc. p. 100 : N, 9,92. — *Tr.* : N, 10,28.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 111^{\circ}-112^{\circ}$.

Anal. : $C_9H_{18}ONI$: Calc. p. 100 : I, 44,83. — *Tr.* : I, 44,31.

Diméthylamino-1 méthyl-5 hexyne-3 ol-5 :

$(CH_3)_2C(OH).C \equiv C.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$. — La même méthode avec 5 g d'acétone a fourni 2,4 g d'aminoalcool, $Eb_{0,4} = 73^{\circ}-74^{\circ}$; $n_D^{15} = 1,4620$.

Anal. : $C_9H_{17}ON$: Calc. p. 100 : N, 9,02. — *Tr.* : N, 8,79.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F = 126^{\circ}-127^{\circ}$.

Anal. : $C_{10}H_{20}ONI$: Calc. p. 100 : C, 40,39; H, 6,78; N, 4,71; I, 42,72. — *Tr.* : C, 40,39; H, 6,57; N, 4,51; I, 42,68.

Diméthylamino-1 hexyne-3 ol-6 $HO(CH_2)_2.C \equiv C.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$. — On prépare l'acétylure de sodium à partir de 9,7 g (0,1 mol) de dimé-

thylaminobutyne dans 200 cm³ d'ammoniac liquide. On ajoute goutte à goutte 5 g d'oxyde d'éthylène. On laisse 3 heures en contact, puis on évapore l'ammoniac. On ajoute 100 cm³ d'éther, puis en refroidissant extérieurement par de la glace et du sel, 50 cm³ d'eau. Après traitement usuel, on obtient 2,3 g d'aminoalcool, $E_{b,2} = 72^\circ$; $n_D^{15} = 1,4720$.

Anal. : C₈H₁₅ON : Calc. p. 100 : C, 68,04; H, 10,71; N, 9,92. — Tr. : C, 67,45; H, 10,99; N, 9,82.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : F = 155°-156°.

Anal. : C₉H₁₈ONI : Calc. p. 100 : I, 44,83. — Tr. : I, 44,99.

Diméthylamino-1 octyne-5 ol-8 HO(CH₂)₂.C≡C.(CH₂)₄.N(CH₃)₂. — Obtenu comme ci-dessus par action de l'oxyde d'éthylène sur le dérivé sodé du diméthylamino-1 hexyne-5, dans l'ammoniac liquide. $E_{b,4} = 89^\circ$; $n_D^{15} = 1,4750$.

Anal. : C₁₀H₁₉ON : Calc. p. 100 : C, 70,96; H, 11,32; N, 8,28. — Tr. : C, 70,99; H, 11,32; N, 8,43.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : F = 91°-92°.

Anal. : C₁₁H₂₂ONI : Calc. p. 100 : I, 40,80. — Tr. : I, 40,64.

d) Diamines acétyléniques.

Bis-diméthylamino-1,7 heptyne-2 :

(CH₃)₂N.CH₂.C≡C.(CH₂)₄.N(CH₃)₂. — 12,5 g de diméthylamino-1 hexyne-5, 6 g de trioxyméthylène, 5 g de diméthylamine, 25 g de dioxane sont chauffés 40 heures à 80° en tube scellé en présence d'une trace d'acétate de cuivre. On acidifie à l'acide chlorhydrique dilué, lave plusieurs fois à l'éther, alcalinise par un excès de lessive de soude, extrait à l'éther, sèche sur potasse et distille. On obtient ainsi 15,3 g de base, $E_b = 101^\circ$; $n_D^{20} = 1,4520$.

Anal. : C₁₁H₂₂N₂ : Calc. p. 100 : C, 72,47; H, 12,16; N, 15,37. — Tr. : C, 72,73; H, 12,32; N, 15,50.

En présence de nickel Raney, ce composé absorbe deux molécules d'hydrogène en donnant la base saturée connue (100), $E_{b,10} = 94^\circ$; $n_D^{16} = 1,4360$.

DÉRIVÉ DIODOMÉTHYLÉ : F = 191°-192°.

Anal. : C₁₃H₂₈N₂I₂ : Calc. p. 100 : I, 54,46. — Tr. : I, 54,45.

Composé saturé : F = 246° (v. Braun (101) indique 242°).

Bis-diméthylamino-1,12 dodécadiyne-5,7 :



12,5 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 hexyne-5 dans 20 cm³ d'eau sont neutralisés par de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100. On ajoute ensuite

10 g de chlorure d'ammonium et 3 g de chlorure cuivreux, puis secoue le mélange en atmosphère d'oxygène jusqu'à l'absorption de la quantité théorique de gaz (environ 7 heures). On filtre, alcalinise le filtrat, décante la couche organique, extrait à l'éther, sèche sur potasse et distille. On obtient ainsi 10,2 g de base. $E_{b0,2} = 142^{\circ}$; $n_D^{27} = 1,4960$.

En présence de nickel de Raney ce produit absorbe quatre molécules d'hydrogène.

Anal. : $C_{16}H_{28}N_2$: Calc. p. 100 : C, 77,36; H, 11,36; N, 11,28. — Tr. : C, 77,38; H, 11,38; N, 11,49.

e) Sels d'ammoniums quaternaires diacétyléniques. — Par action des halogénures ou benzènesulfonates acétyléniques sur les amines tertiaires correspondantes, dans l'acétone, on obtient facilement des sels d'ammoniums quaternaires diacétyléniques.

Benzènesulfonate de diméthyl di-(butyne-3 yl-1) ammonium :



Anal. : $C_{16}H_{21}O_3NS$: Calc. p. 100 : N, 4,68; S, 10,74. — Tr. : N, 4,47; S, 10,71.

Iodure de diméthyl di-(pentyne-4 yl-1) ammonium :



Anal. : $C_{12}H_{20}NI$: Calc. p. 100 : C, 47,19; H, 6,60; N, 4,59; I, 41,60. — Tr. : C, 46,86; H, 6,72; N, 4,17; I, 41,10.

Iodure de diméthyl di-(hexyne-5 yl-1) ammonium :



Anal. : $C_{14}H_{24}NI$: Calc. p. 100 : C, 50,43; H, 7,26; N, 4,20; I, 38,10. — Tr. : C, 50,42; H, 7,53; N, 3,75; I, 38,33.

II. — Composés éthyléniques.

a) Amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires éthyléniques cis.

Cis-diméthylamino-1 butène-2 $CH_3.CH=CH.CH_2.N(CH_3)_2$. — 10 g (0,103 mol) de diméthylamino-1 butyne-2 dans 50 cm³ d'alcool sont hydrogénés en présence de 2 g de palladium sur alumine. Après absorption d'un équivalent d'hydrogène on sépare le catalyseur, neutralise la solution au moyen d'acide chlorhydrique dilué, chasse complètement l'alcool, puis ajoute un excès de soude concentrée et distille. Le distillat, séché sur KOH, est rectifié. On obtient ainsi 7,6 g de produit, $E_b = 90^{\circ}-91^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4210$; $d_{20}^{20} = 0,7563$. R. M. Calc. : 33,38. — Tr. : 33,12.

Anal. : $C_8H_{13}N$: Calc. p. 100 : C, 72,66 ; H, 13,21 ; N, 14,12. — *Tr.* : C, 72,42 ; H, 13,16 ; N, 14,26.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(alcool)} = 169^\circ$.

Anal. : $C_7H_{16}NI$: Calc. p. 100 : C, 34,84 ; H, 6,69 ; I, 52,65. — *Tr.* : C, 35,16 ; H, 6,82 ; I, 52,39.

Cis-diméthylamino-1 pentène-2 $C_2H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Préparé de la même façon à partir du diméthylamino-1 pentyne-2. $Eb_{120} = 68^\circ$; $n_D^{20} = 1,4230$; $d_{20}^{20} = 0,7646$, R. M. Calc. : 38,00. — *Tr.* : 37,64.

Anal. : $C_7H_{15}N$: Calc. p. 100 : C, 74,27 ; H, 13,36 ; N, 12,37. — *Tr.* : C, 74,38 ; H, 13,53 ; N, 12,20.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(alcool)} = 159^\circ$.

Anal. : $C_8H_{18}NI$: Calc. p. 100 : C, 37,63 ; H, 7,11 ; I, 49,76. — *Tr.* : C, 38,03 ; H, 7,18 ; I, 49,35.

Cis-diméthylamino-1 hexène-2 $C_3H_7 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — 12,5 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 hexyne-2 dans 50 cm³ d'alcool sont hydrogénés en présence de 2 g de palladium sur alumine jusqu'à absorption de 0,1 mol de gaz. On sépare le catalyseur, chasse l'alcool à pression ordinaire et distille. On obtient ainsi 8 g de produit, $Eb_{105} = 84^\circ$; $n_D^{20} = 1,4290$; $d_{20}^{20} = 0,7805$. R. M. Calc. : 42,62. — *Tr.* : 41,94.

Anal. : $C_8H_{17}N$: Calc. p. 100 : C, 75,52 ; H, 13,47 ; N, 11,01. — *Tr.* : C, 75,41 ; H, 13,31 ; N, 11,39.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(alcool)} = 102^\circ - 103^\circ$.

Anal. : $C_9H_{20}NI$: Calc. p. 100 : I, 47,15. — *Tr.* : I, 46,74.

Cis-diméthylamino-1 heptène-2 ⁽¹⁾ $C_4H_9 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — 27,3 g (0,196 mol) de diméthylamino-1 heptyne-2, traités de la même manière que dans le cas précédent, ont fourni 21 g de produit, $Eb_{38} = 77^\circ$; $n_D^{20} = 1,4330$; $d_{20}^{20} = 0,7760$. R. M. Calc. : 47,23. — *Tr.* : 47,22 ; $pK = 9,4$.

Anal. : $C_9H_{19}N$: Calc. p. 100 : C, 76,52 ; H, 13,56 ; N, 9,92. — *Tr.* : C, 76,35 ; H, 13,50 ; N, 9,80.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(alcool)} = 119^\circ$.

Anal. : $C_{10}H_{22}NI$: Calc. p. 100 : I, 44,83. — *Tr.* : I, 44,74.

Cis-diméthylamino-1 octène-2 $C_5H_{11} \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $Eb_{10} = 70^\circ$; $n_D^{20} = 1,4340$; $d_{20}^{20} = 0,7877$. R. M. Calc. : 51,85. — *Tr.* : 51,24.

Anal. : $C_{10}H_{21}N$: Calc. p. 100 : C, 77,35 ; H, 13,63. — *Tr.* : C, 77,26 ; H, 13,61.

(¹) Ce produit a été déjà préparé par Marszak et Marszak-Fleurj (31).

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{acétone})} = 148^{\circ}$.

Anal. : $C_{11}H_{24}NI$: Calc. p. 100 : I, 42,71. — Tr. : I, 42,95.

Cis-diméthylamino-1 pentène-3 $CH_3 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $Eb_{80} = 60^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4275$; $d_{20}^{20} = 0,7746$. R.M. Calc. : 38,00. — Tr. : 37,57; $pK = 9,6$.

Anal. : $C_7H_{15}N$: Calc. p. 100 : C, 74,27; H, 13,36; N, 12,37. — Tr. : C, 74,05; H, 13,22; N, 12,46.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 214^{\circ}$.

Anal. : $C_8H_{18}NI$: Calc. p. 100 : I, 49,76. — Tr. : I, 49,47.

Cis-diméthylamino-1 hexène-3 $C_2H_5 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $Eb_{48} = 61^{\circ}$; $n_D^{16} = 1,4300$; $d_{20}^{20} = 0,7808$. R.M. Calc. : 42,62. — Tr. : 42,06; $pK = 9,7$.

Anal. : $C_8H_{17}N$: Calc. p. 100 : C, 75,52; H, 13,47. — Tr. : C, 75,49; H, 13,43.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{acétone})} = 165^{\circ}$.

Ce dérivé iodométhylé s'est montré identique au produit obtenu par semi-hydrogénation, en présence de nickel de Raney, de l'iodure de triméthylammonium-1 hexyne-3, $C_2H_5 \cdot C \equiv C \cdot (CH_2)_2 \cdot N(CH_3)_3I$.

Anal. : $C_9H_{20}NI$: Calc. p. 100 : C, 40,13; H, 7,49; N, 5,20; I, 47,16. — Tr. : C, 39,51; H, 7,65; N, 5,01; I, 47,31.

Cis-diméthylamino-1 dodecène-5 $C_6H_{13} \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_4 \cdot N(CH_3)_2$. — $Eb_{0,1} = 83^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,4480$; $d_{20}^{20} = 0,8064$. R.M. Calc. : 70,32. — Tr. : 69,79.

Anal. : $C_{14}H_{29}N$: Calc. p. 100 : C, 79,54; H, 13,83; N, 6,63. — Tr. : C, 79,14; H, 13,66; N, 6,68.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{acétone})} = 195^{\circ}-196^{\circ}$.

Anal. : $C_{15}H_{32}NI$: Calc. p. 100 : C, 50,96; H, 9,13; N, 3,97; I, 35,93. — Tr. : C, 50,34; H, 8,73; N, 3,94; I, 35,73.

Cis-diméthylamino-1 butène-2 ol-4 ⁽¹⁾ $HOCH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $Eb_{18} = 85^{\circ}$; $Eb_{0,5} = 63^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4625$; $d_{20}^{20} = 0,9171$. R.M. Calc. : 34,91. — Tr. : 34,59; $pK = 9,17$.

Anal. : $C_6H_{13}ON$: Calc. p. 100 : C, 62,57; H, 11,38. — Tr. : C, 62,15; H, 11,50.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{acétone})} = 98^{\circ}$.

Anal. : $C_7H_{16}ONI$: Calc. p. 100 : I, 49,37. — Tr. : I, 49,61.

b) Amines tertiaires et composés d'ammoniums quaternaires éthyléniques trans.

(¹) Produit préparé également par Marszak et coll. (31).

Trans-diméthylamino-1 butène-2 $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. — Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un tube de dégagement, on verse 300 cm³ d'ammoniac liquide, puis ajoute par petits morceaux 6,9 g (0,3 mol) de sodium. On introduit ensuite en 1/2 heure 9,7 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 butyne-2. On laisse l'ammoniac s'évaporer complètement, ajoute goutte à goutte 200 cm³ d'alcool, neutralise à la phénolphthaléine avec de l'HCl alcoolique, essore, acidifie le filtrat, puis concentre à faible volume, ajoute 20 cm³ de lessive de soude et distille. Le distillat, séché sur KOH, est rectifié. On obtient 6,1 g de produit, $E_b = 88^\circ-89^\circ$; $n_D^{20} = 1,4220$; $d_{20}^{20} = 0,7444$. R. M. Calc. : 33,38. — Tr. : 33,79.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 72,66; H, 13,21; N, 14,12. — Tr. : C, 72,37; H, 13,04; N, 14,01.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 164^\circ$.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NI}$: Calc. p. 100 : C, 34,84; H, 6,69; I, 52,65. — Tr. : C, 34,80; H, 7,00; I, 52,23.

Trans-diméthylamino-1 pentène-2 $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. — Obtenu de la même façon à partir du diméthylamino-1 pentyne-2. $E_{b100} = 60^\circ$; $n_D^{20} = 1,4170$; $d_{20}^{20} = 0,7478$. R. M. Calc. : 38,00. — Tr. : 38,20.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 74,27; H, 13,36; N, 12,37. — Tr. : C, 73,92; H, 13,22; N, 12,47.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{acétone})} = 171^\circ-172^\circ$.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NI}$: Calc. p. 100 : C, 37,63; H, 7,11; N, 5,49; I, 49,76. — Tr. : C, 37,77; H, 7,06; N, 5,28; I, 49,49.

Trans-diméthylamino-1 hexène-2 $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. — $E_{b100} = 83^\circ-84^\circ$; $n_D^{20} = 1,4270$; $d_{20}^{20} = 0,7706$. R. M. Calc. : 42,62. — Tr. : 42,30.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 75,52; H, 13,47; N, 11,01. — Tr. : C, 75,36; H, 13,70; N, 11,43.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{(\text{alcool})} = 153^\circ$.

Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NI}$: Calc. p. 100 : I, 47,15. — I, 46,70.

Trans-diméthylamino-1 heptène-2 ⁽¹⁾ $\text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. — 35 g (0,25 mol) de diméthylamino-1 heptyne-2 sont réduits de façon habituelle par 17,2 g (0,75 mol) de sodium dans 750 cm³ d'ammoniac liquide. A la fin de l'opération on ajoute 400 cm³ d'éther et 50 cm³ d'eau, décante la couche étherée, lave une fois à l'eau, sèche sur sulfate de sodium puis distille. On obtient ainsi 31,5 g de produit, $E_{b25} = 70^\circ5$; $n_D^{20} = 1,4315$; $d_{20}^{20} = 0,7710$. R. M. Calc. : 47,23. — Tr. : 47,38; $pK = 9,6$.

(¹) Produit préparé également par Campbell et coll. (8).

Anal. : $C_9H_{19}N$: Calc. p. 100 : C, 76,52 ; H, 13,56. — Tr. : C, 76,27 ; H, 13,63.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(alcool)}} = 170^\circ$.

Anal. : $C_{10}H_{22}NI$: Calc. p. 100 : I, 44,83. — Tr. : I, 44,52.

Trans-diméthylamino-1 octène-2 $C_8H_{11}.CH=CH.CH_2.N(CH_3)_2$. — 7,65 g (0,05 mol) de diméthylamino-1 octyne-2, traités de la même manière que dans le cas précédent, ont donné 6 g de produit. $Eb_{10} = 68^\circ$; $n_D^{20} = 1,4345$; $d_{20}^{20} = 0,7812$. R. M. Calc. : 51,85. — Tr. : 51,81.

Anal. : $C_{10}H_{21}N$: Calc. p. 100 : C, 77,35 ; H, 13,63 ; N, 9,02. — Tr. : C, 77,58 ; H, 13,55 ; N, 8,89.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(acétone)}} = 185^\circ$.

Anal. : $C_{11}H_{24}NI$: Calc. p. 100 : I, 42,71. — Tr. : I, 42,88.

Trans-diméthylamino-1 pentène-3 $CH_3.CH=CH.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$. — Préparé de la même manière à partir du diméthylamino-1 pentyne-3 $Eb_{85} = 61^\circ$; $n_D^{18} = 1,4250$; $d_{20}^{20} = 0,7701$. R. M. Calc. : 38,00. — Tr. : 37,53 ; $pK = 9,8$.

En présence de Pt-Adams, ce produit absorbe une molécule d'hydrogène.

Anal. : $C_7H_{15}N$: Calc. p. 100 : C, 74,27 ; H, 13,36 ; N, 12,37. — Tr. : C, 74,36 ; H, 13,40 ; N, 12,40.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(alcool)}} = 267^\circ$.

Anal. : $C_8H_{18}NI$: Calc. p. 100 : I, 49,76. — Tr. : I, 49,90.

Trans-diméthylamino-1 hexène-2 $C_6H_9.CH=CH.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$. — $Eb_{60} = 73^\circ$; $n_D^{16} = 1,4310$; $d_{20}^{20} = 0,7780$. R. M. Calc. : 42,62. — Tr. : 42,34 ; $pK = 10,0$.

Anal. : $C_8H_{17}N$: Calc. p. 100 : C, 75,52 ; H, 13,47. — Tr. : C, 75,38 ; H, 13,38.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(acétone)}} = 193^\circ-194^\circ$.

Anal. : $C_9H_{20}NI$: Calc. p. 100 : I, 47,15. — Tr. : I, 47,18.

Trans-diméthylamino-1 dodécène-5 $C_{12}H_{23}.CH=CH.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$. — $Eb_{0,1} = 81^\circ-82^\circ$; $n_D^{15} = 1,4490$; $d_{20}^{20} = 0,8048$. R. M. Calc. : 70,32. — Tr. : 70,04.

Anal. : $C_{14}H_{29}N$: Calc. p. 100 : C, 79,54 ; H, 13,83 ; N, 6,63. — Tr. : C, 79,32 ; H, 13,71 ; N, 6,49.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(acétone)}} = 189^\circ-190^\circ$.

Anal. : $C_{15}H_{32}NI$: Calc. p. 100 : N, 3,97 ; I, 35,93. — Tr. : N, 3,66 ; I, 35,89.

Trans-diméthylamino-1 butène-2 ol-4 $HOCH_2.CH=CH.CH_2.N(CH_3)_2$. — 11,3 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 butyne-2 ol-4 sont réduits par 9,2 g (0,4 mol) de sodium dans 400 cm³ d'ammoniac liquide. On ajoute

ensuite lentement 200 cm³ d'alcool, puis neutralise avec de l'acide chlorhydrique alcoolique vis-à-vis de la phénolphtaléine, essore, chasse l'alcool et distille. On obtient 8,6 g de produit, $Eb_2 = 73$; $n_D^{15} = 1,4640$; $d_{20}^{20} = 0,9156$. R. M. Calc. : 34,91. — Tr. : 34,20; $pK = 9,3$.

Anal. : C₈H₁₃ON : Calc. p. 100 : C, 62,57; H, 11,38. — Tr. : C, 62,25; H, 11,31.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(alcool)}} = 85^{\circ}-86^{\circ}$.

Anal. : C₇H₁₆ONI : Calc. p. 100 : I, 49,37. — Tr. : I, 49,00.

Trans-diméthylamino-1 pentène-2 ol-5 :

HOCH₂.CH₂.CH=CH.CH₂.N(CH₃)₂. — Préparé de la même manière à partir du diméthylamino-1 pentyne-2 ol-5. $Eb_{16} = 110^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4610$; $d_{20}^{20} = 0,9030$. R. M. Calc. : 39,52. — Tr. : 39,22.

Anal. : C₇H₁₅ON : Calc. p. 100 : C, 65,07; H, 11,70; N, 10,84. — Tr. : C, 64,80; H, 11,74, N, 10,92.

Hydrogéné en présence de Ni de Raney ce produit absorbe une molécule d'hydrogène en donnant le produit saturé correspondant, dont le dérivé iodométhylé fond à 136° (v. Braun indique $F = 134^{\circ}$ (33)).

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(acétone)}} = 88^{\circ}-89^{\circ}$.

Anal. : C₈H₁₈ONI : Calc. p. 100 : C, 35,41; H, 6,69; O, 5,90; N, 5,16; I, 46,82. — Tr. : C, 35,40; H, 6,68; O, 6,26; N, 4,93; I, 46,57.

Trans-diméthylamino-1 pentène-2 ol-4 :

CH₃.CHOH.CH=CH.CH₂.N(CH₃)₂. — $Eb_{19} = 101^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4570$; $d_{20}^{20} = 0,8959$. R. M. Calc. : 39,52. — Tr. : 39,26.

Anal. : C₇H₁₅ON : Calc. p. 100 : C, 65,07; H, 11,70; N, 10,84. — Tr. : C, 65,36; H, 12,00; N, 10,90.

DÉRIVÉ IODOMÉTHYLÉ : $F_{\text{(acétone)}} = 109^{\circ}-110^{\circ}$.

Anal. : C₈H₁₈ONI : Calc. p. 100 : C, 35,41; H, 6,69; O, 5,90; N, 5,16; I, 46,82. — Tr. : C, 35,52; H, 6,66; O, 6,21; N, 4,99; I, 46,98.

Trans-diméthylamino-1 acétoxy-4 butène-2 :

CH₃.COO.CH₂.CH=CH.CH₂.N(CH₃)₂. — Dans ce cas, nous avons préparé directement l'iodure d'ammonium quaternaire, par estérification de l'iodure de triméthylammonium-1 butène-2 ol-4 trans.

On chauffe 1 g de ce dernier composé dans 10 cm³ d'anhydride acétique à 75° pendant 2,5 h. On ajoute ensuite de l'éther et essore le solide formé. $F_{\text{(acétone)}} = 105^{\circ}-106^{\circ}$.

Anal. : C₉H₁₈O₂NI : Calc. p. 100 : I, 42,44. — Tr. : I, 42,31.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LES AMINOACIDES ACÉTYLÉNIQUES
ET LEURS DÉRIVÉS

Dans la première partie de ce travail nous avons décrit les amines tertiaires et composés ammoniums quaternaires acétyléniques. Ces corps renfermaient dans certains cas une troisième fonction, telle qu'alcool ou un autre groupement aminé.

La deuxième partie du travail est consacrée aux amines tertiaires et composés ammoniums quaternaires acétyléniques, qui contiennent comme troisième fonction un groupement carboxylique.

Dans le vaste domaine des aminoacides, dont il est inutile de souligner l'importance, les composés non saturés ont été relativement peu étudiés. En particulier, les aminoacides acétyléniques sont encore à peine connus.

Nos recherches dans ce domaine concernent un groupe d'acides bien délimité, qui peuvent être représentés par la formule générale $R_2N.(CH_2)_n.C \equiv C.COOH$ et dont aucun terme n'avait, à notre connaissance, été décrit jusqu'à présent.

Ces aminoacides dérivent des amines acétyléniques que nous avons étudiées précédemment. Ils sont de plus apparentés à certains produits naturels, saturés et éthyléniques, tels que la γ -butyrobétaïne $(CH_3)_3N^+.(CH_2)_3.COO^-$, la crotonobétaïne $(CH_3)_3N^+.CH_2.CH=CH.COO^-$, dont certains dérivés sont doués de propriétés physiologiques prononcées.

Les recherches sur les aminoacides acétyléniques que nous avons entreprises présentaient donc un intérêt à la fois chimique et physiologique.

Au cours de ce travail nous avons été parfois amenés à étudier parallèlement les aminoacides acétyléniques et éthyléniques. Il nous semble donc utile de faire précéder l'exposé des résultats obtenus par une brève mise au point des travaux antérieurs sur les aminoacides non saturés en général.

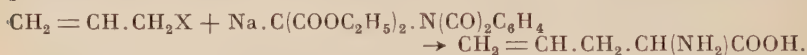
I. — Rappel de quelques travaux antérieurs
sur les aminoacides non saturés et leurs dérivés.

Dans ce bref historique nous passerons d'abord en revue quelques travaux concernant les aminoacides éthyléniques et nous citerons ensuite les rares aminoacides acétyléniques connus.

Les acides α -éthyléniques α -aminés, $R.CH = C(N<).COOH$, sont assez peu connus (102 à 105).

Par contre les acides isomères α -éthyléniques β -aminés, $R.C(N<) = CH.COOH$, ont fait l'objet de nombreuses études. On les obtient sous forme d'esters par action de l'ammoniaque ou des amines sur un ester acylacétique $R.CO.CH_2.COOR'$ (106 à 125), ou sur un ester chloro-3 crotonique (126) (127), ou encore sur un ester α -acétylénique (128 à 131). De façon analogue sont obtenus les nitriles correspondants à partir des nitriles α -acétyléniques (132) (133).

On connaît un certain nombre de composés dans lesquels le reste aminé est fixé sur un carbone placé entre le groupement carboxylique et la fonction éthylénique. Il s'agit généralement des acides α -aminés, dont le plus simple représentant décrit est l'allylglycocolle. Il a été préparé par Sørensen (134), par action d'un halogénure d'allyle sur le phtalimidomalonate d'éthyle sodé :



Divers aminoacides éthyléniques ont été préparés par cette voie ou par des méthodes apparentées (135 à 140) (142) (143).

Parmi les aminoacides contenant la fonction éthylénique entre les deux autres fonctions, l'acide γ -aminocrotonique, $H_2N.CH_2.CH = CH.COOH$ et ses dérivés ont été les plus étudiés.

En 1936, Rambaud a signalé que le γ -aminocrotonate d'éthyle peut être obtenu par action de l'ammoniaque sur le chloro- ou le bromocrotonate d'éthyle (153). Cette étude a été plus tard reprise par Langenbeck et Boser (154).

Balenovic et coll. (1954) ont préparé l'acide γ phtalylaminocrotonique par condensation du phtalylaminoacétaldéhyde $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CHO$ avec l'acide malonique au sein de la pyridine (réaction de Döbner). En hydrolysant par l'hydrazine le phtalylaminoacide obtenu, les auteurs ont pu préparer de petites quantités d'acide γ -aminocrotonique (vinylogue de la glycine) (155). Par une méthode analogue, à partir du phtalylamino-2 propionaldéhyde, Balenovic a synthétisé l'acide amino-4 pentène-2 oïque, $CH_3.CH(NH_2).CH = CH.COOH$ (vinylogue de l'alanine) (156).

Mais c'est surtout la crotonobétaïne, $(CH_3)_3\overset{+}{N}.CH_2.CH = CH.COO^-$ qui a suscité de nombreux travaux.

Krimberg (162) et, plus tard, Engeland (163) l'ont obtenue par déshydratation de la carnithine, $(CH_3)_3\overset{+}{N}.CH_2.CHOH.CH_2.COO^-$, sans toutefois l'identifier.

En 1928, Linneweh a isolé la crotonobétaïne du muscle de Bœuf (157, voir aussi 158). De plus, en effectuant la synthèse de ce composé par action de la triméthylamine sur le γ -chlorocrotonate d'éthyle, il en a établi la constitution (164) (165).

Plus récemment, Strack et coll. ont décrit la préparation de certains dérivés de la crotonobétaïne (159 à 161).

Enfin Bergel et coll. ont effectué la synthèse de ce composé par condensation du chlorure de triméthylammonium-acétaldéhyde avec l'acide malonique; ils en ont également préparé divers dérivés. De plus, en effectuant la même réaction avec le chlorure de triméthylammonium-3 propionaldéhyde, ils ont obtenu l'homologue supérieur, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ (166).

Le rôle biologique de la crotonobétaïne et de ses dérivés a donné lieu à de nombreuses recherches, aussi bien en ce qui concerne leur métabolisme (183) (239), que leurs propriétés parasympathicomimétiques (240) (241). La bêtaïne elle-même s'est montré peu active; par contre certains de ces dérivés, et surtout l'ester méthylique, sont doués d'une activité parasympathicomimétique notable.

Pour terminer signalons les composés de la série de l'acide aminocinnamique (167 à 176).

Passons maintenant aux aminoacides acétyléniques. Le premier en date est l'acide ortho-aminophénylpropionique, préparé déjà en 1882 par Baeyer et Bloem (177), puis en 1883 par v. Richter (178), par réduction, au moyen du sulfate de fer ammoniacal, du composé nitré correspondant (voir 179). La même méthode a été tout récemment employée par Jarque et Cermeño (180) pour synthétiser l'isomère en para.

En ce qui concerne les aminoacides acétyléniques aliphatiques, ce n'est qu'en 1949 que deux d'entre eux, le propargyl- et le méthylpropargylglycocolle, $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ et $\text{HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ ont été signalés par Gershon, Meek et Dittmer (148) (149). Ces composés ont été obtenus par action, respectivement, du bromure de propargyle et du bromo 3 butyne-1 sur le formamidomalonate d'éthyle sodé (146) (147). Il est intéressant de noter que le propargylglycocolle s'est révélé, vis-à-vis de certaines levures, un inhibiteur de croissance encore plus puissant que l'allylglycocolle précédemment étudié (242), lui-même déjà très actif.

Enfin, dans son ouvrage sur les composés acétyléniques, Raphaël (152) mentionne la préparation, par la même méthode, de l'acide diamino-2,6 hexyne-4 oïque, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.

II. — Synthèse des aminoacides et des aminoesters acétyléniques à partir des amines tertiaires à fonction acétylénique vrai et quelques-unes de leurs réactions.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans la première partie de ce travail, l'une des réactions des amines à fonction acétylénique vrai qui nous intéressait le plus est la préparation, à partir de ces composés, des aminoacides correspondants :



A notre connaissance, aucun travail dans ce domaine n'avait été effectué jusqu'à présent.

Pourtant, la carbonatation des composés acétyléniques vrais est une réaction bien connue. Elle a été appliquée pour la première fois en 1870 par Glaser (184), qui a préparé l'acide phénylpropiolique $C_6H_5.C \equiv C.CO_2H$ par action du CO_2 sur le phénylacétylène sodé, $C_6H_5.C \equiv C.Na$. Par la suite a été réalisée la carbonatation des hydrocarbures aliphatiques à fonction acétylénique vrai (185) (186). Moureu et Delange se sont spécialement consacrés à l'étude de cette réaction. Ces auteurs ont préparé avec de très bons rendements une série d'acides $R.C \equiv C.CO_2H$, en soumettant les dérivés sodés, $R.C \equiv C.Na$, préparés par action d'un équivalent de sodium sur l'hydrocarbure acétylénique en solution étherée, à l'action d'un courant de CO_2 gazeux (188).

Plus tard, de nombreux autres chercheurs ont obtenu différents acides α -acétyléniques selon le même principe, bien qu'en introduisant souvent certaines modifications dans le mode opératoire : emploi de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide pour la préparation des dérivés sodés, emploi du CO_2 sous pression, ou solide, etc. (voir par ex. 130, 191 à 195). En plus des hydrocarbures, des alcools contenant une fonction acétylénique vrai ont également été carbonatés (189) (190).

La carbonatation d'un dérivé magnésien acétylénique a été elle aussi souvent employée. Le premier exemple de cette réaction est dû à Tiffeneau (1902) (196). Plus tard de nombreux hydrocarbures et alcools acétyléniques vrais ont été ainsi transformés en acides α -acétyléniques correspondants (197 à 214).

A notre connaissance, la carbonatation de la fonction acétylénique vrai d'un composé contenant un reste aminé n'a jamais été réalisée.

Les essais que nous avons effectués ont prouvé que cette réaction, répondant au schéma général :



se faisait bien. Toutefois, il faut noter que la mise au point définitive de la synthèse des aminoacides acétyléniques s'est montré assez laborieuse. C'est surtout, comme on pouvait s'y attendre, la séparation de ces acides et des sels minéraux présents dans le mélange réactionnel qui a posé un problème difficile.

Voici, dans ses grandes lignes, la technique que nous avons finalement adoptée :

On prépare le dérivé sodé de l'amine acétylénique au sein de l'éther, au moyen de l'amidure de sodium. On fait barboter dans cette suspension du CO_2 gazeux pendant quelques heures. On ajoute ensuite de l'eau et décante. La couche étherée renferme la matière première qui n'a pas réagi. A la couche aqueuse on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à neutralité vis-à-vis du bleu de bromophénol. Par concentration de

la solution à un volume bien déterminé, seul le sulfate de soude se sépare. Après avoir essoré ce dernier, on précipite l'acide par addition de solvants organiques et on le purifie par recristallisation.

Nous avons ainsi préparé, à partir du diméthylamino-1 propyne-2, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, l'acide diméthylaminobutyne-2 oïque, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$, avec un rendement de 70 p. 100. De la même façon, à partir du diméthylamino-1 butyne-3, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, nous avons obtenu, avec un rendement de 40 p. 100, l'acide diméthylamino-5 pentyne-2 oïque, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$. Enfin, en partant du diméthylamino-1 undécyne-10, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, pour lequel il s'est montré indiqué de préparer le dérivé sodé dans l'ammoniac liquide, nous avons obtenu l'acide diméthylamino-12 dodécyne-2 oïque, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$, avec un rendement de 63 p. 100.

A titre d'exemple nous avons également essayé la carbonatation du dérivé magnésien du diméthylamino-1 propyne-2 :



Il a été impossible d'opérer dans ce cas dans l'éther, car le dérivé magnésien de l'amine acétylénique forme dans ce solvant une pâte qui réagit mal. Par contre, nous avons obtenu une solution homogène en employant comme solvant le tétrahydrofurane. Dans ces conditions nous avons été en mesure de mener à bien la carbonatation. Toutefois on se heurte ici aussi aux difficultés de la séparation de l'acide et le rendement de cette préparation reste faible. Nous mentionnons cette méthode, bien que son étude n'ait pas été approfondie, car c'est, à notre connaissance, le premier exemple de carbonatation d'un magnésien d'une amine acétylénique vrai.

Les constantes des produits obtenus sont consignées dans le tableau suivant :

TABLEAU VI. — *Aminoacides acétyléniques.*

N°	Formule	F	Chlorhydrate
I	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$	220°-222° (décomp.)	128°
II	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$	200°-205° (décomp.)	163° (décomp.)
III	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$	124°	

Tous ces produits sont des solides blancs et bien cristallisés. Les deux premiers n'ont pas de véritable point de fusion et les températures indiquées sont celles de leur décomposition instantanée ; ils commencent à brunir environ 30° au-dessous de cette température. Par contre, le produit III possède un point de fusion net.

Ces aminoacides sont tous légèrement hygroscopiques, très solubles dans l'eau et dans l'acide acétique. Leur solubilité dans l'alcool absolu croît avec la longueur de la chaîne; ainsi, I est insoluble, II difficilement soluble et III très soluble dans l'alcool. Les deux premiers acides sont insolubles, le troisième très difficilement soluble dans l'acétone.

En solution aqueuse ces produits sont neutres vis-à-vis du bleu de bromophénol. Comme les autres amino-acides, ils peuvent être titrés par la soude, dans l'alcool, vis-à-vis de la phénolphthaléine.

Le spectre infra-rouge de l'acide diméthylaminobutyne-2 oïque montre une bande à $2\,247\text{ cm}^{-1}$ (fonction acétylénique bisubstituée), des bandes intenses vers $1\,300\text{ cm}^{-1}$ et $1\,150\text{ cm}^{-1}$ et une absorption continue dans la région de $3\,000\text{ cm}^{-1}$ (fonction acide). On note également l'absence de bande vers $1\,950\text{ cm}^{-1}$ (groupement allénique).

En présence de nickel de Raney ou de palladium sur alumine, ces aminoacides absorbent quantitativement deux molécules d'hydrogène en donnant les composés saturés correspondants.

Nous avons obtenu ainsi les acides :

Diméthylamino-4 butanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$. — $F = 100^\circ$.

Diméthylamino-5 pentanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, que nous avons isolé sous forme de monohydrate, $F = 71^\circ-72^\circ$.

Diméthylamino-12 dodécanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{COOH}$. — $F = 80^\circ$.

Par semi-hydrogénation, en présence de palladium sur alumine, nous avons obtenu les aminoacides éthyléniques suivants :

Diméthylaminobutène-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. — $F = 137^\circ$.

Diméthylamino-5 pentène-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. — $F = 104^\circ-105^\circ$.

Diméthylamino-12 dodécène-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. — $F = 74^\circ$.

Les aminoesters acétyléniques ont spécialement attiré notre attention.

On sait depuis les travaux de Moureu et Delange (188), que les esters α -acétyléniques se laissent préparer par action des esters chloroformiques sur les dérivés sodés des acétyléniques vrais. Cependant, à notre connaissance, cette réaction n'a jamais été utilisée pour la synthèse des aminoesters acétyléniques. Nous avons constaté que par action du chloroformiate d'éthyle sur le dérivé sodé d'une amine à fonction acétylénique vrai, on obtient l'aminoester attendu :



Nos premiers essais nous ont donné des rendements très faibles. Nous avons pu les améliorer par la suite jusqu'à environ 25 p. 100, en main-

tenant la température suffisamment basse (-40°) pendant toute la durée de la réaction.

Nous avons préparé ainsi à partir, respectivement, du diméthylamino-1 propyne-2 $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{C} \equiv \text{CH}$ et du diméthylamino-1 butyne-3 $(\text{CH}_3)_2\text{N} . (\text{CH}_2)_2 . \text{C} \equiv \text{CH}$, les deux aminoesters suivants :

le diméthylaminobutyne-2 oate d'éthyle :



le diméthylamino-5 pentyne-2 oate d'éthyle :



D'autre part, l'estérification du diméthylaminobutyne-2 oïque peut être effectuée par un alcool, en présence d'acide sulfurique :



Nous avons ainsi obtenu : le diméthylaminobutyne-2 oate de méthyle : $(\text{CH}_3)_2\text{N} . \text{CH}_2 . \text{C} \equiv \text{C} . \text{COOCH}_3, \text{Eb}_{10} = 85^{\circ}; n_{\text{D}}^{23} = 1,4550,$

et le diméthylaminobutyne-2 oate d'éthyle, identique au composé décrit plus haut.

Nous avons étudié le spectre infra-rouge de ce dernier. On constate la présence d'une fonction acétylénique bisubstitué (bande à 2230 cm^{-1}) et l'absence de groupement allénique.

Les aminoesters acétyléniques sont incolores lorsqu'ils sont fraîchement distillés ; très rapidement cependant ils prennent une coloration brun foncé.

Le diméthylaminobutyne-2 oate d'éthyle a été hydrogéné à la température et pression ordinaires, en présence de palladium sur alumine. Il absorbe 2 molécules d'hydrogène et fournit le diméthylamino-4 butanoate d'éthyle, huile incolore, $\text{Eb}_{20} = 79^{\circ}; n_{\text{D}}^{20} = 1,4225.$

Par semi-hydrogénation de ce même aminoester acétylénique nous avons obtenu le diméthylamino-4 butène-2 oate d'éthyle, huile légèrement jaune, $\text{Eb}_{11} = 72^{\circ}-73^{\circ}; n_{\text{D}}^{22} = 1,4430.$

Tous ces aminoesters réagissent facilement avec l'iodure de méthyle, en donnant quantitativement les iodures d'ammoniums correspondants. Nous traiterons de ces composés dans le chapitre consacré aux composés ammoniums et bétaines.

III. — Synthèse de l'acide diméthylaminobutyne-2 oïque à partir du chlorobutyne-2 ol.

En plus de la carbonatation d'une amine à fonction acétylénique vrai, nous avons examiné d'autres voies d'accès aux aminoacides acétyléniques, en prenant comme exemple la synthèse de l'acide diméthylamino-

butyne 2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$. En effet, ce composé a plus spécialement attiré notre attention à cause de sa parenté avec les bétaines naturelles en C_4 .

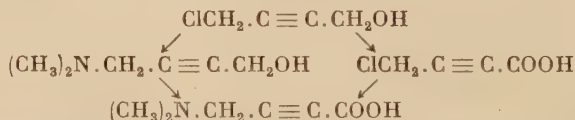
Il nous a semblé qu'il devrait être possible d'aboutir à cet amino-acide en prenant pour point de départ le chlorobutyne-2 ol, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, qui se laisse maintenant assez aisément préparer à partir du butyne-2 diol.

Le chlorobutyne-2 ol est connu depuis quelques années seulement. Mentionnée pour la première fois en 1952 par Fraser et Raphaël (216), sa synthèse, par action du chlorure de thionyle sur le butyne-2 diol, en présence de pyridine, a été décrite plus en détail en 1954 par Dupont, Dulou et Lefebvre (217) (218), puis en 1955 par Colonge et Poilane (219) et par Bailey et Fujivara (220). Différentes réactions ont été effectuées avec ce chloroalcool (217 à 220).

Nous avons étudié la possibilité de le transformer en acide diméthylaminobutyne-2 oïque par deux voies différentes :

A. Transformation du chlorobutyne-2 ol en diméthylaminobutyne-2 ol, puis oxydation de ce dernier en aminoacide correspondant.

B. Oxydation du chlorobutyne-2 ol en acide chlorobutyne-2 oïque, puis transformation de ce dernier en acide diméthylaminobutyne-2 oïque :



La première de ces méthodes nous donnait ainsi l'occasion d'étudier la synthèse des aminobutynols à partir du chlorobutyne-2 ol.

D'autre part, il nous a semblé utile d'étendre nos recherches sur l'oxydation du diméthylaminobutyne-2 ol à quelques aminoalcools saturés.

La deuxième voie nous a conduit à préparer pour la première fois l'acide chlorotétrorique.

1° Transformation du chlorobutyne-2 ol en diméthylaminobutyne-2 oïque par l'intermédiaire du diméthylaminobutyne-2 ol.

a) Préparation des aminobutynols à partir du chlorobutyne-2 ol.

— Comme nous l'avons déjà indiqué, il est connu que l'aminométhylation des alcools α -acétyléniques donne souvent des résultats médiocres (26) (30) (38). Pour obtenir le diméthylaminobutyne-2 ol il était donc nécessaire d'employer une voie détournée : l'alcool propargylique était d'abord transformé en ester, ce dernier aminométhylé et enfin l'aminoester obtenu était saponifié.

Il nous a semblé qu'il serait plus simple de préparer les aminobutynols à partir du chlorobutyne-2 ol :



Nous avons en effet constaté (141) que ce dernier réagit facilement, à la température ordinaire, avec les amines secondaires, en donnant avec de bons rendements les aminoalcools acétyléniques correspondants. L'opération s'effectue d'une façon particulièrement simple si l'on emploie comme solvant l'éther.

En plus du diméthylaminobutyne-2 ol, nous avons préparé par cette voie, le morpholinobutyne-2 ol,



D'autres aminobutynols ont été préparés de façon analogue par Colonge et Poilane (219).

b) Synthèse du diméthylaminobutyne-2 ol, ainsi que de deux aminoacides saturés, par oxydation des aminoalcools correspondants. — Dans la partie historique nous avons vu que le nombre d'aminoacides acétyléniques connus est extrêmement restreint, et qu'aucun d'entre eux n'a été préparé par oxydation de l'aminoalcool correspondant.

D'ailleurs, même dans la série saturée l'oxydation des aminoalcools en aminoacides a été relativement peu explorée. Plusieurs auteurs ont constaté et étudié la décomposition des aminoalcools sous l'effet de divers oxydants (223 à 227). Néanmoins quelques chercheurs signalent qu'ils sont arrivés à obtenir certains aminoacides par oxydation des aminoalcools (221) (222).

Les travaux les plus importants dans ce domaine sont ceux de Billman et collaborateurs (1943 1951). Ces auteurs ont surtout étudié les alcools contenant un groupement amine primaire. Ils ont constaté, que de tels composés se laissent oxyder en aminoacides correspondants, quand le groupement aminé est bloqué soit par acylation (228) soit par salification (229). Ils ont le plus souvent réalisé l'oxydation par le permanganate, et dans des cas isolés seulement par l'acide chromique.

Ayant en vue l'oxydation d'un aminoalcool acétylénique, nous nous sommes intéressés surtout à ce dernier réactif, vis-à-vis duquel la triple liaison est relativement stable. Ainsi on sait que Heilbron et ses collaborateurs, de même que plusieurs autres auteurs, ont employé avec succès l'acide chromique pour oxyder les alcools acétyléniques non aminés en cétones ou acides correspondants (230 à 233).

D'autre part, nos essais préliminaires ont prouvé que la salification du groupement aminé tertiaire par l'acide sulfurique, aussi bien dans le cas des composés saturés qu' α -acétyléniques, le préserve suffisamment contre l'action de l'acide chromique, tout comme dans le cas des amines primaires saturées (229).

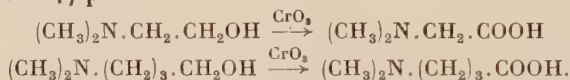
Il nous a semblé indiqué de commencer nos recherches en étudiant d'abord l'oxydation chromique des aminoalcools saturés, qui par leur constitution se rapprochent du diméthylaminobutyne-2 ol.

Nos premiers essais ont porté sur le diméthylaminoéthanol, alcool saturé le plus courant qui contient le même groupement aminé tertiaire que le diméthylaminobutyne-2 ol; nos essais suivants ont eu pour objet l'oxydation du diméthylamino-1 butanol-4, dérivé saturé de l'aminool alcool acétylénique en question.

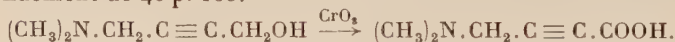
Après un certain nombre d'expériences nous avons élaboré un mode opératoire qui nous a permis d'obtenir les aminoacides cherchés avec un rendement satisfaisant.

Le sulfate de l'aminoolcool, dans l'acétone, est oxydé par un mélange sulfochromique à une température ne dépassant pas 20°. Le mélange, débarrassé de l'acétone par évaporation, est ensuite traité par du carbonate de baryum, qui précipite les composés minéraux, sans réagir avec l'acidoamine formé. Ce dernier, restant seul en solution, est alors isolé par évaporation du filtrat.

Nous avons obtenu ainsi l'acide diméthylaminoacétique avec un rendement de 56 p. 100, et l'acide diméthylamino-4 butyrique avec un rendement de 47 p. 100 :



En possession de ces résultats positifs dans la série saturée, nous sommes passés à l'oxydation du diméthylaminobutyne-2 ol. Nous avons appliqué dans ce cas le mode opératoire décrit ci-dessus sans aucun changement, et nous avons pu préparer ainsi l'acidoamine attendu avec un rendement de 40 p. 100.



Le produit obtenu s'est montré identique au diméthylaminobutyne-2 oïque, que nous avons préparé par carbonatation de la diméthylpropargylamine.

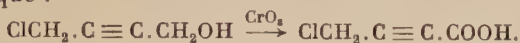
2° Transformation du chlorobutyne-2 ol en diméthylaminobutyne-2 oïque par l'intermédiaire de l'acide chlorotétrolique.

a) Synthèse de l'acide chlorotétrolique et de ses dérivés. — Les acides halogénotétroliques $\text{XCH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$ ne sont pas connus jusqu'à présent. Seul un ester, le bromotétrolate de méthyle, a été synthétisé en 1950 par Henbest, Jones et Walls par bromuration de l'hydroxytétrolate de méthyle, lui-même obtenu par une suite de réactions à partir de l'alcool propargylique (212).

Etant donné le voisinage du groupement halogénométhylrique de la fonction acétylénique, les acides et les esters halogénotétroliques doivent présenter un grand intérêt comme matière intermédiaire pour diverses synthèses. En effet Henbest, Jones et Walls (212) ont pu constater que le bromotétrolate de méthyle se prête à la réaction de Reformatsky.

Nous avons déjà mentionné plus haut les récents travaux concernant l'oxydation des alcools acétyléniques en acides, au moyen du mélange sulfochromique. Rappelons que Dupont, Dulou et Lefebvre ont appliqué cette méthode pour passer de l'acétoxybutyne-2 ol à l'acétoxybutyne-2 oïque (217). A notre connaissance, aucun travail n'avait été effectué jusqu'à présent sur l'oxydation d'alcools acétyléniques, contenant un atome d'halogène très mobile.

Nous avons pu constater que le chlorobutyne-2 ol, en solution acétonique, se laisse oxyder par le mélange sulfochromique, et fournit comme produit principal, avec un rendement de 40 p. 100, l'acide chlorobutyne-2 oïque :



Ce nouvel acide se présente sous forme d'une huile incolore, visqueuse, lacrymogène, $\text{Eb}_{0,2} = 97^\circ$; $n_D^{17} = 1,5050$. Il est soluble dans l'eau et dans les solvants organiques courants.

Le spectre infra-rouge de ce produit montre une bande à $2\,240\text{ cm}^{-1}$, caractérisant une fonction acétylénique bisubstituée, et une absorption continue dans la région de $3\,100\text{ cm}^{-1}$ (fonction acide). On constate l'absence d'absorption à $1\,960\text{ cm}^{-1}$ (groupement allénique).

Notons, qu'à côté de l'acide chlorotétrolique, on trouve une fraction neutre, sans point d'ébullition constant, d'odeur fortement piquante, qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling et donne une réaction avec le chlorhydrate d'hydroxylamine. Cette fraction semble donc contenir l'aldéhyde chlorotétrolique.

Signalons qu'à titre de comparaison nous avons également oxydé, par la même méthode, le chloro-4 butanol-1; le rendement en acide chloro-4 butanoïque a été de 70 p. 100.

En faisant agir l'acide chlorobutyne-2 oïque sur un alcool, en présence d'acide sulfurique, on obtient facilement l'ester correspondant. Ainsi nous avons préparé les deux esters suivants, qui sont, à notre connaissance, également des produits nouveaux :

le chlorobutyne-2 oate de méthyle, $\text{ClCH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOCH}_3$, $\text{Eb}_{11} = 75^\circ 5$; $n_D^{15} = 1,4700$,

le chlorobutyne-2 oate d'éthyle, $\text{ClCH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Eb}_{10} = 89^\circ$; $n_D^{18} = 1,4690$.

L'examen spectral, dans l'infra-rouge, de l'ester éthylique indique la présence de traces de composé allénique (de l'ordre de 1 p. 100).

Les deux esters sont des huiles incolores, fortement lacrymogènes.

Par action de l'iodure de sodium dans l'acétone, sur le chlorotétrolate d'éthyle, nous avons transformé ce dernier en ester iodé correspondant, $\text{ICH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Eb}_{0,05} = 68^\circ\text{--}69^\circ$; $n_D^{18} = 1,5590$.

L'iodotétrolate d'éthyle est une huile légèrement jaune, lacrymogène.

Nous avons effectué une série d'hydrogénations catalytiques de l'acide chlorotétrolique, de son sel de sodium et de son ester éthylique, en présence de palladium sur alumine, à la température et pression ordinaires. Tous ces produits subissent une hydrogénéolyse au niveau du chlore. Cette scission, que nous avons évaluée en dosant l'acide chlorhydrique formé, et le chlore ionique qui apparaît simultanément, a lieu dès le début de l'hydrogénation. La quantité totale d'hydrogène absorbé par ces produits dépasse nettement les deux molécules nécessaires pour saturer la triple liaison.

Rappelons que l'hydrogénéolyse du composé éthylénique correspondant, l'acide chlorocrotonique $\text{ClCH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$, est bien connue; elle a surtout été étudiée par Braun (234).

b) Synthèse du diméthylaminobutyne-2 oïque à partir de l'acide chlorotétrolique. — Pour préparer le diméthylaminobutyne-2 oïque à partir de l'acide chlorotétrolique, nous avons fait agir sur ce dernier un excès de diméthylamine. Afin d'éviter la précipitation du chlorotétrolate de diméthylamine, qui gênerait la substitution du chlore par le groupement aminé, nous avons opéré en solution aqueuse. Dans ces conditions le milieu réactionnel reste homogène :



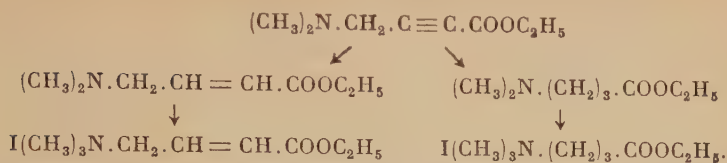
Il s'agissait alors d'isoler l'aminoacide. La technique que nous avons élaborée pour cela est la suivante : le mélange réactionnel est d'abord additionné de baryte, et la diméthylamine libérée est chassée sous vide. On ajoute ensuite un excès d'acide sulfurique, filtre, et élimine l'acide chlorhydrique par évaporation du filtrat sous vide. Finalement, dans le résidu repris par de l'eau on enlève le reste d'acide sulfurique par addition de carbonate de baryum. Le filtrat contient alors l'aminoacide libre, qui, purifié par recristallisation, s'est montré identique au diméthylaminobutyne-2 oïque précédemment décrit.

IV. — Dérivés quaternaires des ω -aminoesters.

Nous avons déjà mentionné l'intérêt biologique de certaines ω -bétaïnes et de leurs dérivés. La synthèse de ces composés a donné lieu à de nombreuses recherches.

Dans le paragraphe précédent nous avons vu que le diméthylaminobutyne-2 oate d'éthyle se laisse facilement hydrogéner en fournissant le γ -diméthylaminobutène-2 oate d'éthyle, non encore décrit, et le γ -diméthylaminobutanoate d'éthyle, déjà connu (238).

L'iodométhylation de ces composés nous a fourni : l'iodure de triméthylammonium-4 butène-2 oate d'éthyle, $F = 176^\circ$, et l'iodure de triméthylammonium-4 butanoate d'éthyle, $F = 151^\circ$:



Ainsi se trouvait réalisée une nouvelle synthèse des dérivés de la γ -crotono- et de la γ -butyrobétaïne.

D'autre part, par iodométhylation du diméthylaminobutyne-2 oate d'éthyle lui-même, nous avons préparé l'analogue acétylénique de ces composés : l'iodure de triméthylammoniumbutyne-2 oate d'éthyle, $F = 163^\circ$.



De la même façon nous avons obtenu :

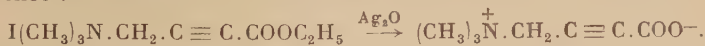
l'iodure de triméthylammoniumbutyne-2 oate de méthyle, $F = 174^\circ - 175^\circ$ (décomp.) ;

l'iodure de triméthylammonium-5 pentyne-2 oate d'éthyle, $\text{I}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, $F = 148^\circ - 149^\circ$.

V. — Triméthyltétrolobétaïne.

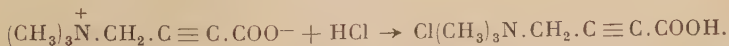
Les ammoniums-esters que nous venons de décrire nous donnaient la possibilité d'étudier la préparation des bétaïnes acétyléniques, dont aucun représentant n'est encore, à notre connaissance, décrit dans la littérature.

En traitant l'iodure de triméthylammoniumbutyne-2 oate d'éthyle par l'oxyde d'argent, selon la technique utilisée par Willstätter (245), nous avons obtenu avec un rendement de l'ordre de 50 p. 100, la bétaïne cherchée :



La térolobétaïne est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, peu dans l'acétone. C'est un produit neutre au tournesol. Chauffé, il commence à brunir vers 150° ; à $235^\circ - 240^\circ$ il noircit et se décompose avec déflagration.

Avec l'acide chlorhydrique la térolobétaïne fournit le chlorhydrate correspondant, $F_{(\text{alcool})} = 150^\circ$ (décomp.) :

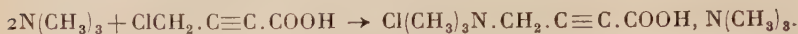


De même avec l'acide picrique on obtient le picrate, $F = 154^\circ - 155^\circ$.

Nous n'avons pas voulu clore ce chapitre sans examiner une autre possibilité de préparer la térolobétaïne. En effet, nous disposions d'une autre matière première, au moins aussi intéressante que l'aminotétrolate d'éthyle : l'acide chlorotétrolique.

De même qu'avec la diméthylamine ce chloroacide nous a fourni

l'acide diméthylaminotétrolique, avec la triméthylamine il a donné l'ammonium quaternaire correspondant :

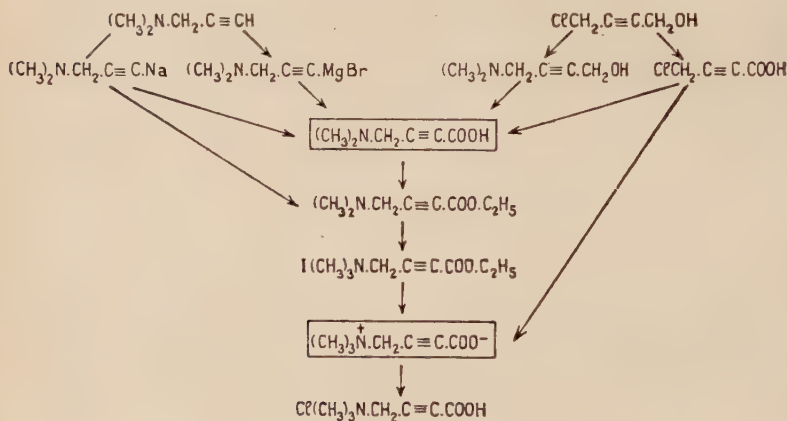


Sans isoler ce dernier, nous avons traité le mélange réactionnel par l'oxyde d'argent, aboutissant ainsi directement, avec le même rendement que précédemment, à la bétaine attendue :

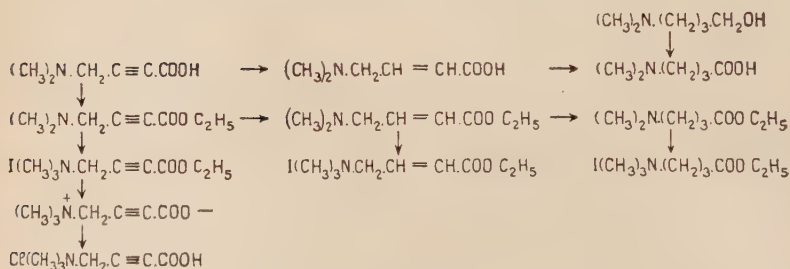


Celle-ci fournit des dérivés identiques à ceux décrits précédemment.

Synthèse du diméthylaminobutyne-2 oïque et de la tétrlobétaine.



Réactions du diméthylaminobutyne-2 oïque.




PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Produits intermédiaires.

a) **Dialcoylaminobutyne-2 ols.** — Diméthylaminobutyne-2 ol $\text{HOCH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. — On ajoute en quelques portions une solution de 10,5 g (0,1 mol) de chlorobutyne-2 ol dans 50 cm³ d'éther à

50 cm³ d'une solution étherée contenant 0,25 mol de diméthylamine. Après 24 heures de contact à la température ordinaire, on essore le solide formé et distille le filtrat. On obtient ainsi 7,35 g (65 p. 100 de la théorie) de produit, $Eb_{0,3} = 85^{\circ}$; $n_D^{22} = 1,4770$ (la littérature (31) indique pour ce produit : $Eb_{1,5} = 101^{\circ}$; $n_D^{27,5} = 1,4732$).

Ce produit donne quantitativement un dérivé iodométhylé de $F = 131^{\circ}$ (la littérature (31) indique $F = 127^{\circ}$), non abaissé par mélange avec le même produit obtenu par une autre voie (31).

Morpholinobutyne-2 ol $HOCH_2.C \equiv C.CH_2.N$  O . — Par la même méthode 10,5 g (0,1 mol) de chlorobutyne-2 ol ont donné avec 21,8 g (0,25 mol) de morpholine, 13,2 g (85 p. 100 de la théorie) de produit, $Eb_1 = 118^{\circ}$; $n_D^{19} = 1,5080$.

Anal. : $C_8H_{13}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 61,91; H, 8,44; O, 20,62; N, 9,03. — Tr. : C, 61,74; H, 8,34; O, 20,92; N, 8,75.

b) Acide chlorotétrolique et ses dérivés. — **Acide chlorotétrolique** $ClCH_2.C \equiv C.COOH$. — 812 cm³ d'une solution sulfochromique (préparée à partir de 163 g d'anhydride chromique et de 260 g d'acide sulfurique) sont ajoutés goutte à goutte en 2 heures et sous agitation à une solution de 132 g (1,26 mol) de chlorobutyne-2 ol dans 800 cm³ d'acétone, la température étant maintenue inférieure à 20° . On continue d'agiter à la température ordinaire pendant 2 heures, puis, après avoir évaporé l'acétone, on extrait à l'éther et sépare le produit acide des produits neutres par une solution de bicarbonate de soude. Après acidification, on extrait à l'éther, sèche sur sulfate de soude et distille. On obtient ainsi 60 g (40 p. 100 de la théorie) d'une huile incolore, $Eb_{0,2} = 97^{\circ}$; $n_D^{17} = 1,5050$ qui se solidifie à la température ordinaire.

Acidité vis-à-vis de la phénolphthaléine (calculée en acide chlorotétrolique) : 99,7 p. 100.

Anal. : $C_4H_3O_2Cl$: Calc. p. 100 : C, 40,53; H, 2,55; Cl, 29,91. — Tr. : C, 40,64; H, 2,63; Cl, 29,80.

La partie neutre (22 g), qui ne présente pas de point d'ébullition fixe ($Eb_{10} = 60^{\circ}-90^{\circ}$), possède une odeur très piquante, réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. De plus, elle réagit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine avec libération d'acidité.

Chlorotétrolate de méthyle $ClCH_2.C \equiv C.COOCH_3$. — On abandonne, pendant 3 jours à la température ordinaire un mélange de 5 g d'acide chlorotétrolique, 50 cm³ d'alcool méthylique et 5 g d'acide sulfurique. On ajoute ensuite de l'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau, sèche et distille. On obtient ainsi 3 g (54 p. 100 de la théorie) d'ester, $Eb_{11} = 75,5$; $n_D^{15} = 1,4700$.

Anal. : $C_5H_5O_2Cl$: Calc. p. 100 : C, 45,30; H, 3,80; Cl, 26,75. — Tr. : C, 45,55; H, 4,04; Cl, 27,05.

Chlorotétrolate d'éthyle $\text{ClCH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5$. — L'estérification azéotropique de 200 g d'acide chlorotétrolique par l'alcool éthylique en présence de 50 g d'acide sulfurique a fourni 213 g (86 p. 100 de la théorie) d'ester, $\text{Eb}_{10} = 89^\circ$; $n_D^{18} = 1,4690$.

Anal.: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$: Calc. p. 100: C, 49,16; H, 4,81; Cl, 24,19. — Tr.: C, 48,76; H, 4,92; Cl, 24,22.

Iodotétrolate d'éthyle $\text{ICH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5$. — Une solution de 17,6 g (0,12 mol) de chlorotétrolate d'éthyle et 21,6 g (0,144 mol) d'iodure de sodium dans 130 cm³ d'acétone anhydre est abandonnée pendant 48 heures à la température ordinaire. On essore ensuite le solide formé, chasse l'acétone sous vide, verse le résidu dans 100 cm³ d'éther anhydre, essore de nouveau, chasse l'éther et distille. On obtient ainsi 18,5 g (65 p. 100 de la théorie) de produit, $\text{Eb}_{0,05} = 68^\circ\text{--}69^\circ$; $n_D^{18} = 1,5590$.

Anal.: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{I}$: Calc. p. 100: C, 30,27; H, 2,96; I, 53,32. — Tr.: C, 30,62; H, 2,93; I, 53,20.

Acide chloro-4 butyrique $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3.\text{COOH}$. — 332 cm³ de mélange sulfochromique de composition indiquée plus haut sont ajoutés goutte à goutte en 2 heures sous agitation, à la température de 20°, à une solution de 54,25 g (0,5 mol) de chloro-4 butanol-1 dans 330 cm³ d'acétone. On chasse l'acétone sous vide, extrait à l'éther, sèche et distille. On obtient 43 g (70 p. 100 de la théorie) de produit, $\text{Eb}_{12} = 113^\circ\text{--}114^\circ$; $n_D^{22} = 1,4480$.

Anal.: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$: Calc. p. 100: C, 39,20; H, 5,76; Cl, 28,93. — Tr.: C, 39,56; H, 5,61; Cl, 28,42.

II. — Aminoacides acétyléniques, éthyléniques et saturés.

Diméthylaminobutyne-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOH}$.

1) **PAR CARBONATATION DU DÉRIVÉ SODÉ DU DIMÉTHYLAMINO-1 PROPYNE-2.** — On ajoute en 10 minutes, sous agitation, 41,5 g (0,5 mol) de diméthylamino-1 propyne-2 (préparé par action de la diméthylamine sur le paratoluènesulfonate de propargyle dans l'éther, avec un rendement de 85 p. 100) à 25,3 g (0,65 mol) d'amidure de sodium dans 2 litres d'éther anhydre. Après 1 heure d'agitation à la température ordinaire, on chauffe au reflux pendant 3 heures pour chasser l'ammoniac formé. On laisse refroidir, puis fait passer un courant modéré de CO_2 sec pendant 7 à 8 heures. On ajoute alors lentement et en refroidissant extérieurement par de la glace, 200 cm³ d'eau, décante, extrait la couche aqueuse à l'éther. Dans les extraits éthers combinés on récupère 8,8 g (0,106 mol) de diméthylamino-1 propyne-2.

La couche aqueuse est neutralisée vis-à-vis du bleu de bromophénol

avec de l'acide sulfurique à 50 p. 100, puis concentrée jusqu'à un volume de 50 cm³ environ. On essore le sulfate de soude précipité, puis ajoute au filtrat successivement 400 cm³ d'alcool et 400 cm³ d'acétone. L'acide qui précipite est essoré, lavé à l'acétone et dissous dans l'acide acétique pur à 70°. Par refroidissement on obtient 35 g de diméthylaminobutyne-2 oïque pur, $F = 220^{\circ} - 222^{\circ}$ (décomp.). Acidité (1) : 100,1 p. 100.

Anal. : $C_6H_9O_2N$: Calc. p. 100 : C, 56,68; H, 7,14; N, 11,02. — Tr. : C, 57,03; H, 7,02; N, 10,89.

CHLORHYDRATE. $F(a'_{cool}) = 127^{\circ} - 128^{\circ}$. Acidité (1) : 99,7 p. 100.

Anal. : $C_6H_{10}O_2NCl$: Calc. p. 100 : C, 44,04; H, 6,16; N, 8,56; Cl, 21,66. — Tr. : C, 43,92; H, 6,32; N, 8,52; Cl, 21,63.

2) PAR CARBONATATION DU DÉRIVÉ MAGNÉSIEU DU DIMÉTHYLAMINO-1 PROPYNE-2. — On ajoute en une 1/2 heure une solution de 16,6 g (0,2 mol) de diméthylamino-1 propyne-2 dans 70 cm³ de tétrahydrofurane, à une solution de bromure d'éthylmagnésium (préparé à partir de 5,8 g de magnésium et 24 g de bromure d'éthyle) dans 50 cm³ de tétrahydrofurane. On chauffe au reflux pendant 1 heure, puis laisse refroidir et fait barboter du CO₂ gazeux. Le mélange se réchauffe spontanément à 35°; après 1/2 heure la température tombe à 15°. On continue à faire passer un courant modéré de CO₂ pendant 5 heures encore, puis ajoute 50 cm³ d'eau, chasse le tétrahydrofurane sous vide, sépare le carbonate de magnésium, puis ajoute 80 cm³ de soude à 6 p. 100 pour précipiter le reste de magnésium. On filtre, neutralise le filtrat avec de l'acide sulfurique vis-à-vis du bleu de bromophénol et évapore à sec. On reprend le résidu à l'alcool absolu, essore la partie non soluble, évapore de nouveau à sec et recristallise le résidu dans l'acide acétique. On obtient ainsi 2 g de produit, $F = 220^{\circ}$ (décomp.). Acidité : 98,7 p. 100. Chlorhydrate : $F = 128^{\circ}$, non abaissé par mélange avec le chlorhydrate du diméthylaminobutyne-2 oïque précédemment décrit.

3) PAR OXYDATION DU DIMÉTHYLAMINO-BUTYNE-2 OL. — On ajoute goutte à goutte, sous agitation, un équivalent d'acide sulfurique à 50 p. 100 à une solution de 8,5 g (0,075 mol) de diméthylaminobutyne-2 ol dans 35 cm³ d'acétone. On introduit ensuite en 1/2 heure 50 cm³ de solution sulfochromique, contenant 10 g d'anhydride chromique et 16 g d'acide sulfurique, en maintenant la température du mélange inférieure à 20°. On continue l'agitation pendant 2 heures à la température ordinaire, puis chasse l'acétone sous vide et dilue le résidu avec 250 cm³ d'eau. On ajoute alors 130 g de carbonate de baryum et maintient le mélange sous agitation pendant 3 heures, puis filtre, concentre fortement le filtrat et précipite l'acide brut par addition successive d'alcool et d'acé-

(1) Les dosages d'acidité ont été effectués en solution alcoolique en présence de phénolphthaléine.

tone. Après recristallisation dans l'acide acétique, on obtient 3,8 g de produit, $F = 220^{\circ}\text{--}222^{\circ}$ (décomp.). Acidité : 100,2 p. 100. Le chlorhydrate de cet aminoacide s'est montré identique à ceux précédemment décrits.

4) A PARTIR DE L'ACIDE CHLOROTÉTROLIQUE. — On ajoute goutte à goutte en 15 minutes, 58 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0,35 mol de diméthylamine à un mélange de 11,85 g (0,1 mol) de chlorobutyne-2 oïque et 20 g de glace. On abandonne 24 heures, concentre la solution sous vide d'un quart environ, puis ajoute de la baryte en excès, concentre de moitié sous vide, acidifie par l'acide sulfurique et filtre. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu repris par 10 cm³ d'eau, puis évaporé de nouveau; on répète cette opération jusqu'au moment où le résidu ne montre plus la présence d'halogène. On ajoute alors 100 cm³ d'eau, puis 40 g de carbonate de baryum et abandonne 2 heures sous agitation. On sépare le solide, concentre le filtrat sous vide et précipite l'acide brut par addition successive d'alcool et d'acétone. Après recristallisation dans l'acide acétique pur on obtient 2 g de produit, $F = 220^{\circ}\text{--}222^{\circ}$ (décomposition). Acidité : 99,1 p. 100. Le chlorhydrate de cet aminoacide est identique aux précédents.

Diméthylaminobutène-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH} = \text{CH}.\text{COOH}$. — Obtenu avec un rendement quantitatif par semi-hydrogénation de 2 g de diméthylaminobutyne-2 oïque dans 70 cm³ d'alcool à 93 p. 100, en présence de 1 g de palladium sur alumine, à la température et pression ordinaires. $F_{(\text{alcool} + \text{éther})} = 137^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 55,79; H, 8,58; O, 24,78; N, 10,85. — Tr. : C, 55,56; H, 8,68; O, 25,08; N, 10,86.

CHLORHYDRATE. $F_{(\text{alcool} + \text{éther})} = 123^{\circ}$.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$: Calc. p. 100 : C, 43,51; H, 7,30; N, 8,45; Cl, 21,41. — Tr. : C, 43,85; H, 7,79; N, 8,46; Cl, 21,30.

Diméthylaminoéthanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{COOH}$. — 6,7 g (0,075 mol) de diméthylaminoéthanol ont été oxydés suivant la technique utilisée pour le diméthylaminobutyne-2 ol. Après purification par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'acétone, nous avons obtenu 4,3 g (56 p. 100 de la théorie) de produit, $F = 176^{\circ}\text{--}178^{\circ}$ (d'après la littérature (235 et 236) : $F = 176^{\circ}\text{--}178^{\circ}$).

Après sublimation (à $110^{\circ}\text{--}120^{\circ}$ sous 0,5 mm) son point de fusion est $180^{\circ}\text{--}181^{\circ}$ (Bowman et Stroud (236) indiquent pour le produit sublimé : $F = 182^{\circ}\text{--}183^{\circ}$).

CHLORHYDRATE. $F = 189^{\circ}\text{--}190^{\circ}$ (d'après la littérature : $F = 189^{\circ}\text{--}190^{\circ}$ (237) ; $F = 189^{\circ}\text{--}191^{\circ}$ (235)).

Diméthylamino-4 butanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} . (\text{CH}_2)_3 . \text{COOH}$.

1) PAR OXYDATION DU DIMÉTHYLAMINO-4 BUTANOL-1. — De même, 8,8 g (0,075 mol) de diméthylamino-4 butanol-1 ont donné 4,6 g

(47 p. 100 de la théorie), de produit, $F_{(\text{alcool}+\text{éther})} = 100^\circ$ (la littérature (238) indique 102° - 104°).

2) PAR HYDROGENATION CATALYTIQUE DU DIMÉTHYLAMINO BUTYNE-2 OÏQUE. — En présence de nickel de Raney, le diméthylaminobutyne-2 oïque absorbe quantitativement 2 molécules d'hydrogène, en donnant le composé saturé correspondant, $F_{(\text{alcool}+\text{éther})} = 100^\circ$.

Le mélange de ce produit avec le diméthylamino-4 butanoïque obtenu par oxydation du diméthylamino-4 butanol fond à 100° également. Acidité : 101 p. 100.

Anal. : $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 54,94 ; H, 9,99 ; N, 10,68. — Tr. : C, 55,14 ; H, 9,95 ; N, 10,95.

Diméthylamino-5 pentyne-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$. — Obtenu par carbonatation du dérivé sodé du diméthylamino-1 butyne-3 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$, selon la technique décrite ci-dessus pour son homologue inférieur. 48,5 g (0,5 mol) d'amine ont ainsi fourni 20 g d'acide ; 14,5 g de matière première ont été récupérés. $F_{(\text{alcool})} = 200^\circ$ - 205° (décomp.). Acidité : 100,7 p. 100.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: Calc. p. 100 : C, 59,55 ; H, 7,85 ; N, 9,92. — Tr. : C, 59,46 ; H, 7,84 ; N, 9,93.

CHLORHYDRATE : $F_{(\text{alcool})} = 163^\circ$ (décomp.). Acidité : 100,3 p. 100.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$: Calc. p. 100 : C, 47,33 ; H, 6,81 ; N, 7,89 ; Cl, 19,96. — Tr. : C, 47,50 ; H, 6,90 ; N, 7,90 ; Cl, 19,96.

Diméthylamino-5 pentène-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$. — Obtenu par semi-hydrogénation catalytique du diméthylamino-5 pentyne-2 oïque, en présence de palladium sur alumine. $F_{(\text{alcool}+\text{éther})} = 104^\circ$ - 105° . Acidité : 100,7 p. 100.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$: Calc. p. 100 : N, 9,78. — Tr. : N, 9,68.

Diméthylamino-5 pentanoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$. — Le diméthylamino-5 pentyne-2 oïque, en présence de nickel de Raney, absorbe quantitativement 2 molécules d'hydrogène. Le produit obtenu, recristallisé dans l'acétone et séché à température ordinaire sur chlorure de calcium, possède un point de fusion de 71° - 72° . D'après les analyses, il s'agit du monohydrate. Acidité (pour $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : 100,3 p. 100.

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Calc. p. 100 : O, 29,41 ; N, 8,58. — Tr. : O, 29,63 ; N, 8,59.

Séchés sous vide jusqu'à poids constant sur anhydride phosphorique, à 56° , 0,1704 g de produit accusent une perte de poids de 0,0188 g, ce qui correspond exactement au départ d'une molécule d'eau.

Diméthylamino-12 dodécyne-2 oïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$. — On ajoute goutte à goutte en 5 minutes 9,75 g (0,05 mol) de diméthylamino-1 undécyne-10 à 2,5 g (0,065 mol) d'amidure de sodium

dans 200 cm³ d'ammoniac liquide. On maintient le mélange refroidi extérieurement à — 30° à — 40° sous agitation pendant 2 heures, puis cesse de refroidir. L'ammoniac qui s'évapore est remplacé par de l'éther sec. On chauffe au reflux pour chasser les dernières traces d'ammoniac, puis opère de manière habituelle. On obtient, à côté de 3,2 g d'amine acétylénique récupérée, 5 g d'acide. $F_{(\text{alcool} + \text{acétone})} = 124^\circ$. Acidité : 100,5 p. 100.

Anal. : C₁₄H₂₅O₂N : Calc. p. 100 : C, 70,25 ; H, 10,53 ; N, 5,85. — Tr. : C, 69,78 ; H, 10,32 ; N, 5,90.

Diméthylamino-12 dodécène-2 oïque (CH₃)₂N.(CH₂)₉.CH = CH.COOH. — Obtenu par semi-hydrogénation, en présence de palladium sur alumine, de l'acide acétylénique correspondant. $F_{(\text{acétone})} = 74^\circ$. Acidité : 99,6 p. 100.

Anal. : C₁₄H₂₇O₂N : Calc. p. 100 : O, 13,26 ; N, 5,80. — Tr. : O, 13,18 ; N, 5,98.

Diméthylamino-12 dodécanoïque (CH₃)₂N.(CH₂)₁₁.COOH. — Obtenu par hydrogénation complète, en présence de palladium sur alumine, du diméthylamino-12 dodécyne-2 oïque. $F_{(\text{acétone})} = 80^\circ$. Acidité : 99,9 p. 100.

Anal. : C₁₄H₂₉O₂N : Calc. p. 100 : N, 5,76. — Tr. : N, 5,74.

III. — Aminoesters acétyléniques, éthyléniques et saturés.

Diméthylaminobutyne-2 oate de méthyle (CH₃)₂N.CH₂.C ≡ C.COOCH₃. — Un mélange de 6,35 g (0,05 mol) de diméthylaminobutyne-2 oïque, 100 cm³ d'alcool méthylique et 5 g d'acide sulfurique sont chauffés au reflux pendant 10 heures. On distille ensuite l'alcool méthylique, ajoute au résidu de l'éther, puis un excès de solution saturée de bicarbonate de soude, décante l'éther, puis extrait la couche aqueuse, lave les extraits combinés à l'eau, sèche sur sulfate de soude et distille. On obtient ainsi 3 g (42 p. 100 de la théorie) d'acide, $E_{b,10} = 85^\circ$; $n_D^{23} = 1,4550$. Basicité vis-à-vis du bleu de bromophénol : 99,4 p. 100. Fraîchement distillé, ce produit est incolore ; très vite cependant il commence à brunir et devient en même temps visqueux.

Anal. : C₇H₁₁O₂N : Calc. p. 100 : O, 22,67 ; N, 9,92. — Tr. : O, 22,75 ; N, 9,67.

Diméthylaminobutyne-2 oate d'éthyle (CH₃)₂N.CH₂.C ≡ C.COO.C₂H₅. — 1) PAR ESTÉRIFICATION DE L'AMINOACIDE CORRESPONDANT. — 6,35 g (0,05 mol) de diméthylamino-4 butynoïque ont fourni 3,85 g (50 p. 100) de produit, $E_{b,15} = 100^\circ$; $n_D^{20} = 1,4510$. Basicité vis-à-vis du bleu de bromophénol : 99,6 p. 100. Le produit brunit rapidement et devient visqueux.

En présence de palladium sur alumine, il absorbe quantitativement 2 molécules d'hydrogène.

2) PAR ACTION DU CHLOROFORMIATE D'ÉTHYLE SUR LE DÉRIVÉ SODÉ DU DIMÉTHYLAMINO-1 PROPYNE-2. — On ajoute goutte à goutte, sous agitation, 8,3 g (0,1 mol) de diméthylamino-1 propyne-2 à 4,3 g (0,11 mol) d'amidure de sodium dans 400 cm³ d'éther anhydre. Après 1 heure d'agitation à la température ordinaire, on chauffe au reflux pendant 3 heures afin de chasser l'ammoniac formé. On refroidit ensuite à -40° environ et ajoute goutte à goutte en 1/2 heure 10,9 g (0,1 mol) de chloroformiate d'éthyle. On maintient à la même température pendant 3 heures encore, puis verse le mélange sur environ 100 cm³ d'eau glacée, décante, extrait à l'éther, lave les extraits combinés à l'eau, sèche et distille. On obtient 3,8 g (24 p. 100 de la théorie) d'ainoester. $Eb_{18} = 100^{\circ}$; $n_D^{17} = 1,4520$. Basicité : 99,2 p. 100.

Anal. : $C_8H_{13}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 61,91 ; H, 8,44 ; N, 9,03. — Tr. : C, 61,60 ; H, 8,49 ; N, 9,04.

Les aminoesters obtenus par ces deux voies donnent des dérivés iodométhylés identiques (voir chapitre IV).

Diméthylaminobutène-2 oate d'éthyle $(CH_3)_2N.CH_2.CH=CH.COOC_2H_5$. — Obtenu par semi-hydrogénation de l'ainoester acétylénique en présence de palladium sur alumine. $Eb_{11} = 72^{\circ}-73^{\circ}$; $n_D^{22} = 1,4430$.

Anal. : $C_8H_{15}O_2N$: Calc. p. 100 : O, 20,35 ; N, 8,91. — Tr. : O, 20,75 ; N, 8,96.

Diméthylamino-4 butanoate d'éthyle $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.COOC_2H_5$ (238). — Obtenu par hydrogénation complète du composé acétylénique correspondant en présence de palladium sur alumine. $Eb_{20} = 79^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4225$.

Anal. : $C_8H_{17}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 60,34 ; H, 10,76 ; O, 20,10 ; N, 8,80. — Tr. : C, 60,13 ; H, 10,86 ; O, 20,37 ; N, 9,16.

Diméthylamino-5 pentyne-2 oate d'éthyle $(CH_3)_2N.(CH_2)_2.C\equiv C.COOC_2H_5$. — 9,7 (0,1 mol) de diméthylamino-1 butyne-3, traités suivant le même mode opératoire que son homologue inférieur par 10,9 g (0,1 mol) de chloroformiate d'éthyle, ont donné 3,9 g (23 p. 100 de la théorie) d'ainoester, $Eb_{0,3} = 75^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4600$. Brunit rapidement. Basicité : 100 p. 100.

Anal. : $C_9H_{15}O_2N$: Calc. p. 100 : C, 63,88 ; H, 8,94 ; N, 8,28. — Tr. : C, 63,57 ; H, 9,26 ; N, 8,13.

IV. — Dérivés quaternaires des aminoesters acétyléniques, éthyléniques et saturés.

Tous les aminoesters précédemment décrits se sont laissés aisément et quantitativement transformer en iodures d'ammoniums quaternaires correspondants, par action de l'iodure de méthyle en solution acétonique. Nous avons obtenu ainsi les composés suivants :

Iodure de triméthylammoniumbutyne-2 oate de méthyle :



Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NI}$: Calc. p. 100 : C, 33,93 ; H, 4,98 ; O, 11,30 ; N, 4,94 ; I, 44,83. — *Tr.* : C, 34,32 ; H, 5,12 ; O, 10,98 ; N, 4,88 ; I, 44,89.

Iodure de triméthylammonium butyne-2 oate d'éthyle :



Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NI}$: Calc. p. 100 : C, 36,38 ; H, 5,43 ; O, 10,77 ; N, 4,71 ; I, 42,71. — *Tr.* : C, 36,96 ; H, 5,38 ; O, 10,88 ; N, 4,60 ; I, 42,74.

Iodure de triméthylammonium butène-2 oate d'éthyle :



Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NI}$: Calc. p. 100 : I, 42,42. — *Tr.* : I, 42,28.

Iodure de triméthylammonium-4 butanoate d'éthyle :



Anal. : $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NI}$: Calc. p. 100 : C, 35,88 ; H, 6,69 ; O, 10,62 ; N, 4,65 ; I, 42,10. — *Tr.* : C, 36,05 ; H, 6,60 ; O, 10,41 ; N, 5,00 ; I, 42,08.

Iodure de triméthylammonium-5 pentyne-2 oate d'éthyle :



Anal. : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NI}$: Calc. p. 100 : O, 10,28 ; N, 4,50 ; I, 40,78. — *Tr.* : O, 10,31 ; N, 4,56 ; I, 40,79.

V. — Triméthyl-tétrolobétaïne $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+.\text{CH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COO}^-$.

1) À PARTIR DE L'ACIDE CHLOROTÉTROLIQUE. — On ajoute en quelques portions 17,5 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0,05 mol de triméthylamine, à un mélange de 2,37 g (0,02 mol) de chlorobutyne-2 oïque et de 15 g de glace, puis abandonne 24 heures à la température ordinaire. On concentre la solution de moitié sous vide, ajoute 0,04 mol d'oxyde d'argent fraîchement précipité et, après 3 heures de contact sous agitation, filtre. Le filtrat, neutre et dépourvu d'halogène, est évaporé à sec et le résidu solide repris à l'alcool absolu chaud. On ajoute son volume d'acétone et laisse refroidir. On obtient ainsi 1,2 g de produit, $\text{F} = 235^\circ\text{--}240^\circ$ (décomp.).

Anal. : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: Calc. p. 100 : N, 9,92. — *Tr.* : N, 10,16.

CHLORHYDRATE : $F_{(\text{alcool}+\text{éther})} = 150^{\circ}$ (décomp.).

Anal. : $C_7H_{12}O_2NCl$: Calc. p. 100 : C, 47,33 ; H, 6,81 ; N, 7,89 ; Cl, 19,96.
— Tr. : C, 47,04 ; H, 6,83 ; N, 7,76 ; Cl, 19,96.

PICRATE : $F_{(\text{eau})} = 154^{\circ}-155^{\circ}$.

Anal. : $C_{13}H_{14}O_9N_4$: Calc. p. 100 : C, 42,17 ; H, 3,81 ; N, 15,13. —
Tr. : C, 42,35 ; H, 3,99 ; N, 15,33.

2) A PARTIR DE L'IODURE DE TRIMÉTHYLAMMONIUMBUTYNE-2 OATE D'ÉTHYLE
 $I(CH_3)_3N.CH_2C \equiv C.COOC_2H_5$. — 11,9 g (0,04 mol) d'iodure de triméthylammoniumbutyne-2 oate d'éthyle en solution aqueuse sont mélangés avec 0,08 mol d'oxyde d'argent. Après 3 heures de contact on filtre, évapore le filtrat à sec et recristallise le résidu comme dans le cas précédent. On obtient 2,5 g de produit, ayant les mêmes propriétés que la bétaine précédemment décrite et donnant un chlorhydrate de même PF et PF mixte.

APPENDICE

Quelques remarques sur les propriétés physiologiques des sels d'ammoniums quaternaires acétyléniques, ainsi qu'éthyléniques cis et trans.

Des études effectuées antérieurement par notre laboratoire, en collaboration avec les Services de M. le Professeur Tréfouël à l'Institut Pasteur (28) (32) (82) (93) avaient montré, que dans un composé d'ammonium quaternaire la présence d'une fonction acétylénique en position α par rapport au reste azoté exalte les propriétés parasymphaticomimétiques de la molécule.

Ainsi le composé $CH_3.CH_2.C \equiv C.CH_2.N(CH_3)_3I$ s'est montré de 20 à 50 fois plus actif que le dérivé saturé correspondant, et même de 2 à 10 fois plus actif que l'acétylcholine.

De plus, il avait été constaté que, lorsque la fonction acétylénique se trouve en position β , elle exerce encore une influence favorable, quoique nettement moins importante que dans le cas précédent (94).

Ces études ont été poursuivies (243) dans le cas des composés ammoniums γ , δ et ε -acétyléniques, dont nous avons décrit plus haut la synthèse.

Nous indiquerons ici seulement les principaux résultats de ces recherches.

Les composés en γ se rapprochent par leur activité des isomères en β , mais, fait surprenant, un composé en δ , $HC \equiv C.(CH_2)_4.N(CH_3)_3I$ a montré de nouveau une activité marquée (du même ordre que son isomère en α).

On est tenté de se demander si ce fait ne peut pas s'expliquer par la

possibilité de rapprochement dans l'espace d'atomes ou de parties de molécules qui, dans la série α , se trouvent directement liés.

Les activités parasymphaticomimétiques des composés contenant une fonction éthylénique en diverses positions se rapproche des dérivés saturés correspondants. On observe une différence nette entre les activités des isomères *cis* et *trans*, mais celle-ci ne présente aucun caractère de régularité (244).

Les essais physiologiques concernant divers dérivés des aminoacides sont encore en cours.

CONCLUSIONS

1) La synthèse et l'étude des amines tertiaires contenant une triple liaison à diverses distances du reste azoté, $R'.C \equiv C.(CH_2)_n.NR_2$ ($R' = H$ ou alcoyle, $n = 2, 3, 4, 5$ et 9), nous ont permis d'apporter une contribution à la connaissance des amines acétyléniques, parmi lesquelles seuls les composés en α ($n = 1$) et quelques termes en β ($n = 2$) étaient décrits.

Nous avons d'abord préparé une série de composés acétyléniques vrais, contenant un groupement aminé tertiaire en position ω , par action des amines secondaires sur les halogénures ou arylsulfonates acétyléniques correspondants.

Grâce à l'hydrogène mobile de ces composés, nous avons pu introduire dans leur molécule un reste pouvant contenir dans certains cas une autre fonction (alcool ou amine) en position voulue. Divers dérivés de ces produits ont été préparés.

2) Par application de méthodes de réduction stéréospécifiques aux amines à fonction acétylénique bisubstitué, nous avons pu obtenir des séries d'amines tertiaires éthyléniques *cis* et *trans*, produits pour la plupart nouveaux, dont nous avons comparé les propriétés.

3) Une étude sur l'hydrogénolyse, qui accompagne dans certains cas l'hydrogénation catalytique des composés d'ammoniums acétyléniques et éthyléniques, a permis d'apporter quelques éclaircissements sur le rôle que jouent dans ce cas la nature et la position de la liaison multiple.

4) Nous avons pu réaliser pour la première fois la synthèse des ω -aminoacides acétyléniques $(CH_3)_2N.(CH_2)_n.C \equiv C.COOH$ ($n = 1, 2, 9$), ainsi que des aminoesters correspondants, en effectuant la carbonatation et l'éthoxycarbonylation des amines tertiaires à fonction acétylénique vrai.

Nous avons pu, de plus, mettre au point la synthèse du diméthylaminobutyne-2 oïque ($n = 1$), par oxydation de l'aminoalcool correspondant. La technique élaborée s'est montrée avantageuse également dans la série saturée.

5) Les aminoacides et aminoesters ainsi obtenus nous ont fourni, par hydrogénation catalytique, les composés éthyléniques et saturés.

L'iodométhylation des aminoesters nous a conduits aux dérivés des bétaines correspondantes, dont certaines sont des produits naturels.

6) A partir de l'ester-ammonium acétylénique en C_4 , nous avons réalisé la première synthèse d'une bétaine acétylénique, la triméthyl-tétrolobétaine $(CH_3)_3N^+CH_2.C \equiv C.COO^-$, qui diffère seulement par sa triple liaison des produits naturels que sont la γ -crotonobétaine et la γ -butyrobétaine.

7) Enfin, par oxydation du chlorobutyne-2 ol, nous avons préparé l'acide chlorobutyne-2 oïque, $ClCH_2.C \equiv C.COOH$, composé nouveau qui, par action de la diméthylamine et de la triméthylamine, nous a également fourni le diméthylaminobutyne-2 oïque et la triméthyl-tétrolobétaine.

8) Des recherches effectuées, en collaboration avec J. Jacob des Services de M. le Professeur Tréfouël à l'Institut Pasteur, ont permis de confirmer que l'influence d'une fonction acétylénique sur le développement des propriétés parasymphaticomimétiques des composés d'ammoniums quaternaires dépend de sa position par rapport au reste azoté, mais est généralement favorable.

BIBLIOGRAPHIE

1. BODE. — *Lieb. Ann.*, 1892, **267**, 286.
2. KRAFFT et HEIZMANN. — *Ber.*, 1900, **33**, 3586.
3. PAAL et HERMANN. — *Ber.*, 1889, **22**, 3076.
4. PAAL et HEUPEL. — *Ber.*, 1891, **24**, 3035.
5. V. BRAUN, FUSSGÄNGER et KÜHN. — *Lieb. Ann.*, 1925, **445**, 201.
6. PARCELL et POLLARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2385 et 3312.
7. MARSZAK, GUERMONT et EPSZTEIN. — *Mém. Serv. Chim. État*, 1951, **36**, 301.
8. CAMPBELL, FATORA et CAMPBELL. — *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1141.
9. ISLAM et RAPHAEL. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2248.
10. GUERMONT. — *Thèse Paris*, 1954.
11. V. BRAUN, KUHN et SIDDIQUI. — *Ber.*, 1926, **59**, 1081.
12. V. BRAUN et TAUBER. — *Lieb. Ann.*, 1927, **458**, 102.
13. ROBIN. — *C. R.*, 1929, **189**, 252; *C. R.*, 1930, **191**, 790 et 1013; *Ann. Chim.*, 1931, **16**, 421.
14. JOHNSON. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 1009.
15. CHAUVÉLIER et GAUDEMAR. — *C. R.*, 1951, **232**, 167.
16. WOLF. — *Lieb. Ann.*, 1952, **576**, 35.
17. HENNION et TEACH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1653.
18. MARSZAK et MARSZAK-FLEURY. — *C. R.*, 1955, **241**, 704.
19. MARSZAK-FLEURY. — *C. R.*, 1955, **241**, 752 et 808.
20. MARSZAK et KOULKÈS. — *Bull.*, 1956, 93.

21. VIGUIER. — *C. R.*, 1911, **153**, 956; *Ann. Chim.*, 1913, **28**, n° 8, 526.
22. MANNICH et CHANG. — *Ber.*, 1933, **66**, 418.
23. COFFMANN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1978.
24. CAROTHERS. — *U. S. Pat.*, 1938, n° 2 110 199.
25. I. G. FARBEN. — *Br. Fr.*, 1939, n° 839 875.
26. JONES, MARSZAK et BADER. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1578.
27. MARSZAK et MARSZAK-FLEURY. — *C. R.*, 1948, **226**, 1289; *Mém. Serv. Chim. État*, 1948, **34**, 419.
28. MARSZAK, MARSZAK-FLEURY, JACOB et MONTÉZIN. — *C. R.*, 1950, **231**, 80 et 186.
29. MARSZAK, DIAMENT et GUERMONT. — *Mém. Serv. Chim. État*, 1950, **35**, 67.
30. MARSZAK et KOULKÈS. — *Journées Internationales de l'Analyse et des Essais*, 1950, 367; *Mém. Serv. Chim. État*, 1951, **36**, 427.
31. MARSZAK et MARSZAK-FLEURY. — *Bull.*, 1950, **17**, 1305.
32. MARSZAK, EPSZTEIN et JACOB. — *C. R.*, 1950, **231**, 1578.
33. v. BRAUN. — *Ber.*, 1916, **49**, 976.
34. GUERMONT et MARSZAK. — *C. R.*, 1952, **235**, 252.
35. GUERMONT. — *Bull.*, 1953, 386.
36. GUERMONT. — *C. R.*, 1953, **237**, 1098.
37. ROSE et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 782.
38. HUGGIL et ROSE. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 335.
39. PAUL et TCHELITCHEFF. — *Bull.*, 1953, 419.
40. REPPE, HECHT et GASSENMEIER. — *U. S. Pat.*, 1944, n° 2 342 493.
41. I. G. FARBEN. — *Brit. Pat.*, 1939, n° 510 457.
42. GARDNER, KERRIGAN, ROSE et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 780.
43. ROSE et GALE. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 792.
44. MARSZAK et EPSZTEIN. — *Bull.*, 1952, 441.
45. DUFRAISSE, LEFRANÇOIS et BARBIERI. — *Rec. Trav. Chim.*, 1950, **69**, 380.
46. DUFRAISSE, ÉTIENNE et BARBIERI. — *C. R.*, 1951, **232**, 1043.
47. EGLINGTON et WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3650.
48. HENNE et GREENLEE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 484.
49. NEWMAN et WOTIZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1292.
50. HOFMANN. — *Ber.*, 1881, **14**, 661.
51. GAUBERT, LINSTADT et RYDON. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 1971.
52. PAUL. — *Bull.*, 1935, 745.
53. MARSZAK, EPSZTEIN et OLOMUCKI. — *C. R.*, 1952, **235**, 1409.
54. EPSZTEIN, OLOMUCKI et MARSZAK. — *Bull.*, 1953, 952.
55. MARSZAK et GUERMONT. — *C. R.*, 1956, **242**, 141.
56. KOULKÈS et MARSZAK. — *Bull.*, 1952, 556.
57. EPSZTEIN, OLOMUCKI et MARSZAK. — *Bull.*, 1952, 777.
58. KOULKÈS. — *C. R.*, 1955, **241**, 1789.
59. HENNION et TEACH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4297.
60. CAMPBELL et CAMPBELL. — *Chem. Rev.*, 1942, **31**, 90.
61. CROMBIE. — *Quart. Rev.*, 1952, **6**, 101.
62. RAPHAEL et SONDHEIMER. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 2693.
63. OROSHNIK, KARMAS et MEBANE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 295.
64. CROMBIE. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 3007 et 4330.
65. RABINOVITCH et LOONEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2652.
66. ELSNER et PAUL. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 3156.

67. ROMANET. — *C. R.*, 1953, **236**, 1044, 1176 et 1677.
68. HARPER et SMITH. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 1512.
69. CROMBIE et JACKLIN. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 1740.
70. ALLAN, JONES et WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 1862.
71. BAKER, LINSTAD et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 2218.
72. CROMBIE. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 3510.
73. CAMPBELL et EBY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 216 et 2683.
74. GREENLEE et FERNELIUS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2505.
75. HENNE et GREENLEE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2020.
76. MICOVIC et MIKHAILOVIC. — *Glasnik Khem. Drushtva*, 1951, **16**, 19.
77. BENKESER, SCHROLL et SAUVE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3378.
78. BATES, JONES et WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 1854.
79. WILKE et MÜLLER. — *Chem. Ber.*, 1956, **89**, 444.
80. HEILMANN, DE GAUDEMARIS et ARNAUD. — *Bull.*, 1957, 119.
81. CLARKE. — *Chem. Ind.*, 1957, 143.
82. MARSZAK, MARSZAK-FLEURY, EPSZTEIN, GUERMONT, JACOB et MONTÉZIN.
— *Mém. Serv. Chim. État*, 1951, **36**, 411.
83. EMDE. — *Arch. Pharm.*, 1906, **244**, 289.
84. EMDE. — *Arch. Pharm.*, 1907, **245**, 662.
85. EMDE. — *Apoth. Ztg.*, 1910, **25**, 751.
86. EMDE et SCHELLBACH. — *Arch. Pharm.*, 1911, **249**, 118.
87. EMDE et RUNNE. — *Arch. Pharm.*, 1911, **249**, 354.
88. EMDE et RUNNE. — *J. Chem. Soc.*, 1911, 714.
89. EMDE. — *Helv. Chim. Acta*, 1932, **15**, 1330.
90. EMDE et KULL. — *Arch. Pharm.*, 1936, **274**, 173.
91. ACHMATOWICZ. — *Roczniki Chem.*, 1933, **13**, 25; 1934, **14**, 1330.
92. ACHMATOWICZ et LINDENFELD. — *Roczniki Chem.*, 1938, **18**, 75.
93. MARSZAK, GUERMONT, EPSZTEIN et JACOB. — *C. R.*, 1951, **233**, 530.
94. JACOB, MARSZAK, EPSZTEIN et GUERMONT. — *C. R.*, 1952, **234**, 1230.
95. EPSZTEIN, OLOMUCKI et GIRAUD. — *Mém. Serv. Chim. État*, 1951, **36**, 283.
96. VAUGHN, HENNION, VOGT et NIEUWLAND. — *J. Org. Chem.*, 1937, **2**, 1.
97. VALEUR et LUCE. — *Bull.*, 1918, **23**, n° 4, 193.
98. EGLINGTON, JONES et WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2873.
99. V. BRAUN. — *Lieb. Ann.*, 1911, **382**, 22.
100. CLARKE. — *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 1701.
101. V. BRAUN. — *Lieb. Ann.*, 1918, **386**, 285.
102. ERLIENMEYER JR. — *Lieb. Ann.*, 1893, **275**, 8; 1899, **307**, 511.
103. ANDO. — *J. Biol. Chem.*, 1919, **38**, 7.
104. BERGMAN et GRAFE. — *Z. Physiol. Chem.*, 1930, **187**, 187.
105. SÜS et SCHÄFER. — *D. R. P.*, 1949, n° 831 999.
106. DUISBERG. — *Lieb. Ann.*, 1882, **243**, 171.
107. COLLIE. — *Lieb. Ann.*, 1884, **226**, 296.
108. KUCKERT. — *Ber.*, 1885, **18**, 618.
109. CONRAD et LIMPACH. — *Ber.*, 1887, **20**, 944; 1888, **20**, 523.
110. KNORR. — *Ber.*, 1887, **20**, 1397.
111. CONRAD et EPSTEIN. — *Ber.*, 1887, **20**, 3052.
112. V. PECHMANN. — *Ber.*, 1892, **25**, 1040.
113. MÖHLAU. — *Ber.*, 1894, **27**, 3376.
114. BEHREND. — *Ber.*, 1899, **32**, 544.
115. KNOEVENAGEL. — *Ber.*, 1899, **32**, 853.

116. BEHREND, MEYER et BUCHHOLTZ. — *Lieb. Ann.*, 1901, **314**, 202.
117. HANTSCH et DOLFUS. — *Ber.*, 1902, **35**, 246.
118. BENARY. — *Ber.*, 1909, **42**, 3912; 1913, **46**, 1363 et 1375; 1917, **50**, 65.
119. DIELS. GÄRTNER et KAACK. — *Ber.*, 1922, **55 B**, 3439.
120. HOPE. — *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 2216.
121. KORSCHUN et ROLL. — *Bull.*, 1923, **33**, n° 4, 1107.
122. V. AUVERS et SUSEMIHL. — *Ber.*, 1930, **63**, 1073.
123. DÉCOMBE. — *Ann. Chim.*, 1932, **13**, n° 10, 81.
124. HECKMAIER et REINECKE. — *D. R. P.*, 1951, n° 804 422.
125. GLICKMAN et COPE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1017.
126. THOMAS-MAMERT. — *Bull.*, 1895, **13**, 68.
127. VESSIÈRE. — *C. R.*, 1956, **243**, 811.
128. RUHEMANN et CUNNINGTON. — *J. Chem. Soc.*, 1899, **75**, 954.
129. MOUREU et LAZENNEC. — *C. R.*, 1906, **143**, 596; *Bull.*, 1906, **35**, 1190.
130. STRAUS et VOSS. — *Ber.*, 1926, **59**, 1681.
131. HENBEST et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3628.
132. MOUREU et LAZENNEC. — *C. R.*, 1906, **143**, 553; *Bull.*, 1906, **35**, 1179.
133. MOUREU et BONGRAND. — *Ann. Chim.*, 1920, **14**, n° 9, 5.
134. SÖRENSEN. — *Ber.*, 1908, **41**, 3387; *C. R. Carlsberg*, 1916, **11**, 219.
135. KARRER et SCHNEIDER. — *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 1281.
136. CERCHEZ. — *Bull.*, 1930, **47**, 1381.
137. LOCQUIN et CERCHEZ. — *Bull.*, 1930, **47**, 1386.
138. KARRER et ITSCHNER. — *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 782.
139. ALBERTSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 450.
140. ALBERTSON et ARCHER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 308.
141. OLOMUCKI. — *C. R.*, 1953, **237**, 192.
142. ALBERTSON et TULLAR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 502.
143. SNYDER et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 350.
144. CERCHEZ et COLESIN. — *C. R.*, 1932, **194**, 1932.
145. GOERING, CRISTOL et DITTMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3311 et 3314.
146. CONRAD et SCHULTZE. — *Ber.*, 1909, **42**, 733.
147. GALAT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 965.
148. GERSHON, MEEK et DITTMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3573.
149. GERSHON, SHAPIRA, MEEK et DITTMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3484.
150. WAILES, WHITING et FOWDEN. — *Nature*, 1954, **174**, 130.
151. WAILES et WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 3636.
152. RAPHAEL. — *Acetylenic Compounds in Organic Synthesis*, Butterworths Sc. Publ., London, 1955, 91.
153. RAMBAUD. — *Bull.*, 1936, 134.
154. LANGENBECK et BOSER. — *Ber.*, 1951, **84**, 526.
155. BALENOVIC, JAMBRESIC et URBAS. — *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 1589.
156. BALENOVIC et CERAR. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 1631.
157. LINNEWEH. — *Z. physiol. Chem.*, 1928, **175**, 91.
158. BREGOFF, ROBERTS et DELVICHE. — *J. Biol. Chem.*, 1953, **205**, 565.
159. STRACK et FÖRSTERLING. — *Ber.*, 1938, **71**, 1143.
160. STRACK. — *D. R. P.*, 1941, n° 710 496.
161. STRACK et FÖRSTERLING. — *Ber.*, 1943, **76**, 14.
162. KRIMBERG. — *Z. physiol. Chem.*, 1907, **53**, 514.

163. ENGELAND. — *Ber.*, 1921, **54**, 2208.
164. LINNEWEH. — *Z. physiol. Chem.*, 1929, **182**, 8.
165. LINNEWEH. — *Z. physiol. Chem.*, 1928, **176**, 217.
166. BERGEL, COHEN et HINDLEY. — *Brit. Pat.*, 1942, n^{os} 546 596, 546 613, 546 614, 547 057; *J. Chem. Soc.*, 1950, 1439.
167. KAUFFMANN. — *Ber.*, 1904, **37**, 2614; 1908, **41**, 4401.
168. HOEST. — *D. R. P.*, 1898, n^o 101 685.
169. MARIE. — *C. R.*, 1905, **140**, 1249.
170. WEIL. — *Monatsh.*, 1908, **29**, 899.
171. PFEIFFER et HAEFELIN. — *Ber.*, 1922, **55**, 1769.
172. PFEIFFER, BEHR, BREYER, CLARENZ et KÜBLER. — *Lieb. Ann.*, 1928, **465**, 20.
173. GABRIEL. — *Ber.*, 1883, **16**, 2038.
174. EINHORN. — *Ber.*, 1885, **18**, 2332.
175. FECHT. — *Ber.*, 1907, **40**, 3892.
176. PSCHORR. — *Ber.*, 1896, **29**, 498; 1898, **31**, 1291; 1906, **39**, 3110.
177. BAeyer et BLOEM. — *Ber.*, 1882, **15**, 2147.
178. V. RICHTER. — *Ber.*, 1883, **16**, 677.
179. SCHOFIELD et SIMPSON. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 512.
180. JARQUE et CERMENO. — *Anales real. Soc. espan. fis. y quim. Madrid*, 1956, **52 B**, 359; *C. A.*, 1957, **51**, 285.
181. KEIL, LINNEWEH et POLLER. — *Z. Biol.*, 1927, **86**, 187.
182. HOPPE-SEYLER et SCHMIDT. — *Z. Biol.*, 1927, **87**, 69.
183. LINNEWEH. — *Z. physiol. Chem.*, 1929, **181**, 42 et 54.
184. GLASER. — *Lieb. Ann.*, 1870, **154**, 137.
185. LAGERMARK. — *Ber.*, 1879, **12**, 853; *J. Russ. P. C. Soc.*, 1879, **11**, 125; 1880, **12**, 290.
186. FAVORSKY. — *J. Pr. Chem.*, 1888, **37**, 417.
187. DU PONT. — *U. S. Pat.*, 1940, n^o 2 194 363.
188. MOUREU et DELANGE. — *C. R.*, 1901, **132**, 1121; 1903, **136**, 552; *Bull.*, 1903, **29**, 648 et 676.
189. RAPHAEL. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 805.
190. NINEHAM et RAPHAEL. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 119.
191. BACKER et BEUTE. — *Rec. trav. chim.*, 1935, **54**, 168.
192. SCOTT et WALKER. — *U. S. Pat.*, n^o 2 171 868.
193. ZOSS et HENNION. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1151.
194. FAVORSKAYA. — *J. Gen. Chem.*, 1949, **19**, 2051; *C. A.*, 1950, **44**, 3875.
195. OWEN et SULTANBAWA. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 3111.
196. TIFFENEAU. — *C. R.*, 1902, **135**, 1346.
197. IOTSITCH. — *J. Russ. P. C. Soc.*, 1903, **35**, 431 et 1269; *Bull.*, 1904, **32**, 552; 1905, **34**, 181.
198. DUPONT. — *C. R.*, 1909, **148**, 1522.
199. OBDO. — *Gazz.*, 1908, **38**, n^o 1, 625.
200. GRIGNARD, LAPAYRE et TCHEOUFAKI. — *C. R.*, 1928, **187**, 517.
201. FAKI-TCHEOU. — *Contrib. Inst. Chem.*, Natl. Acad. Peiping, 1934, **1**, 127; *C. A.*, 1935, **29**, 2513.
202. CAROTHERS et BERCHET. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1094.
203. ADAMS et THEOBALD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2208.
204. HAYNES et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 503 et 954.
205. HEATON et NOLLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2948.

206. LESPIAU et VIGUIER. — *C. R.*, 1912, **146**, 295.
207. HEILBRON, JONES et SONDHEIMER. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1586.
208. LEESE et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2725.
209. HENBEST et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3628.
210. BROWN, HENBEST et JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3634.
211. FOWLER et HENBEST. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3642.
212. HENBEST, JONES et WALLS. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3646.
213. PRÉVOST, GAUDEMAR et HONIGSBERG. — *C. R.*, 1950, **230**, 1186.
214. WOTIZ, MATTHEWS et LIEB. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5503.
215. OLOMUCKI et MARSZAK. — *C. R.*, 1956, **242**, 1338.
216. FRASER et RAPHAËL. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 226.
217. DUPONT, DULOU et LEFEBVRE. — *Bull.*, 1954, 816.
218. LEFEBVRE. — *Thèse Paris*, 1954.
219. COLONGE et POILANE. — *Bull.*, 1955, 502.
220. BAILEY et FUJIVARA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 165.
221. CHITWOOD. — *U. S. Pat.*, 1945, n^{os} 2 384 816, 2 384 817, 2 384 818;
Brit. Pat., 1948, n^o 601 816.
222. KOENIGS et HAPPE. — *Ber.*, 1902, **35**, 1343 et 1349; 1903, **36**, 2906.
223. NICOLET et SHINN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1615.
224. JONES. — *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, 1944, **27**, 462.
225. LEONARD et REBENSTORF. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 49.
226. FLEURY, COURTOIS et GRANDCHAMPS. — *Bull.*, 1949, 88.
227. SMIRNOV et SHKLYARUK. — *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 1946, **16**, 1693.
228. BILLMAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 761 et 2455; 1944, **66**, 538;
1945, **67**, 1069; 1953, **75**, 1345. *U. S. Pat.*, 1946, n^o 2 394 230;
1948, n^o 2 433 979; 1950, n^o 2 497 024; 1951, n^o 2 556 791.
229. BILLMAN, PARKER et SMITH. — *J. Biol. Chem.*, 1949, **180**, 29.
230. HEILBRON, JONES et SONDHEIMER. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 604.
231. DOHNAL et HUDLICKY. — *Chem. Listy*, 1951, **45**, 452.
232. KLEINFELLER. — *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 595.
233. WOLF. — *Chem. Ber.*, 1953, **86**, 735.
234. BRAUN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3167.
235. ANSLOW et KING. — *Bioch. J.*, 1928, **22**, 1253.
236. BOWMAN et STROUD. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1342.
237. CLARKE, GILLESPIE et WEISSHAUS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4571.
238. PRELOG. — *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 1930, **2**, 712.
239. LINNEWEH. — *Verh. phys.-med. Ges. Wurtzburg*, 1925, **14**, 104.
240. STRACK et FÖRSTERLING. — *Z. physiol. Chem.*, 1938, **257**, 1; 1950,
285, 207.
241. BURGEN et HOBIGER. — *Brit. J. Pharm. Chemother.*, 1949, **4**, 229.
242. DITTMER, GOERING, GOODMAN et CRISTOL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948,
70, 2499.
243. MARSZAK, JACOB, EPSZTEIN et OLOMUCKI. — *C. R.*, 1953, **236**, 246.
244. MARSZAK, OLOMUCKI, EPSZTEIN et JACOB. — *C. R.*, 1954, **238**, 166.
245. WILLSTÄTTER. — *Ber.*, 1902, **35**, 584.

SUR LA CONSTITUTION DE QUELQUES OXYDES MÉTALLIQUES HYDRATÉS (*)

(Thermogravimétrie et Spectrographie infra-rouge).

Par Mme CHRISTIANE CABANNES-OTT

INTRODUCTION

Lorsqu'on traite un sel métallique par un corps basique, on considère généralement que le produit obtenu est un oxyde hydraté ou un sel basique plus ou moins défini. L'oxyde peut s'associer à un nombre donné de molécules d'eau, former un gel à hydratation mal établie, ou se présenter sous forme d'hydroxyde dans lequel l'eau fait partie de la constitution du corps sous forme d'oxhydriles. De plus, il est bien connu que même en dehors de la formation possible de sels basiques, les oxydes hydratés retiennent les ions avec lesquels ils se trouvent en présence au cours de la préparation et qu'il est très difficile de les en débarrasser.

Il se présente donc un problème très complexe de la définition des produits d'hydrolyse des sels métalliques. De nombreux auteurs se sont penchés sur ces difficultés et, par des méthodes variées (analyse chimique, conductimétrie, analyse thermique, diagrammes de rayons X, etc.) ont contribué à élucider certaines questions, mais le problème est loin d'être résolu.

Dans ce travail nous avons eu pour but d'étudier quelques-uns de ces corps, obtenus par précipitation, et que nous appellerons du nom général d'*oxydes hydratés*. Par l'emploi de méthodes de préparation

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 5 juin 1958 devant la Commission d'examen.

variées, par analyse thermogravimétrique et spectrographie d'absorption infra-rouge, nous avons cherché à mettre en évidence l'importance des conditions de préparation sur la constitution des produits, ainsi que l'influence des ions étrangers lorsqu'il est impossible de les éliminer, et à obtenir des renseignements sur les modes de liaison de l'eau. Ce travail comportera donc à la fois des considérations chimiques et une étude des vibrations des groupements OH.

Nous avons pu, par exemple, indiquer ou confirmer les meilleures méthodes pour obtenir un hydroxyde donné, et préciser des formules. L'étude d'un domaine spectral étendu de 300 à 4 000 cm^{-1} nous a permis d'observer certaines vibrations des groupements OH, qui, à notre connaissance n'avaient pas encore été remarquées.

Étant donné l'ampleur et la complexité des problèmes posés, nous n'avons pas eu l'ambition de traiter le sujet dans sa totalité et cette étude se limite à dix éléments en ce qui concerne les produits précipités, et à quelques minéraux.

Dans une *première partie*, nous indiquerons les techniques utilisées et les conditions opératoires générales et nous rappellerons rapidement quelques données sur l'étude des vibrations qui nous intéressent.

Dans la *deuxième partie* de cet exposé, nous donnerons les résultats obtenus pour chacun des précipités considérés suivant les méthodes de préparation employées, les domaines de température où les produits sont stables, les remarques sur leur composition et les renseignements de structure donnés par les spectres infra-rouges. Cette étude spectrale est faite, d'abord dans la région de 3 000 cm^{-1} où l'on observe la bande correspondant à la vibration de valence O-H, bande dont la position dépend de la constitution de l'oxyde hydraté, comme nous l'exposerons plus loin, mais aussi pour tout le domaine s'étendant de 300 à 4 000 cm^{-1} , afin de mettre en évidence, chaque fois que cela sera possible, les vibrations de déformation plane et gauche de OH. Dans plusieurs cas nous utiliserons pour l'interprétation des spectres, le phénomène de déplacement isotopique, en remplaçant l'hydrogène du groupement oxhydrile par le deutérium. Nous étudierons successivement les oxydes hydratés de cadmium, nickel, magnésium, calcium, cuivre, vanadium, aluminium, chrome, zirconium et thorium.

La *troisième partie* sera réservée à une comparaison des résultats donnés par les spectres de vibration de ces substances. En remarquant des analogies, nous pourrions émettre quelques hypothèses afin de compléter l'interprétation des bandes d'absorption.

Pour un certain nombre d'hydroxydes, nous avons pu étendre l'étude spectrographique vers l'infra-rouge plus proche, et observer un certain nombre de vibrations harmoniques ou de combinaison, ce qui nous a

permis de calculer quelques constantes physiques en relation avec la vibration de valence OH (fréquences fondamentales, constantes d'anharmonicité) et de donner un ordre de grandeur des chaleurs de dissociation et des constantes de force de liaison. Ces résultats feront l'objet de la *quatrième partie* de notre travail.

Enfin, dans une *cinquième partie*, nous donnerons les résultats de nos recherches sur quelques oxydes hydratés naturels : diaspoire α - AlOOH , manganite MnOOH , gôthite α - FeOOH , ainsi que sur de la bôhmite synthétique γ - AlOOH .

PREMIÈRE PARTIE

CONDITIONS OPÉRATOIRES.

TECHNIQUES UTILISÉES. DONNÉES GÉNÉRALES

1° Préparation des produits. — Sauf indication contraire, nous avons précipité les oxydes hydratés, soit en ajoutant des bases variées à des solutions à 0,2/0,5 p. 100 de l'élément considéré, soit inversement en ajoutant le sel à la base afin d'éviter la formation de sels basiques. Nous avons vérifié la pureté des corps préparés à l'aide des techniques microchimiques ^(1, 2) ou de réactions classiques. La variété des solutions de départ nous a permis de noter l'influence des ions étrangers sur la constitution des produits lorsque ces impuretés ne pouvaient être éliminées.

2° Thermogravimétrie. — Nous avons utilisé la thermobalance Chévenard dont on pourra trouver la description détaillée par ailleurs ⁽³⁾. La vitesse de chauffage employée a été, en général, de 300° C/heure, mais, dans certains cas, il s'est montré utile d'utiliser un échauffement plus lent ou de maintenir en thermostat quelque temps afin de laisser au produit le temps de se dessécher sans trop élever la température.

⁽¹⁾ Deuxième rapport. Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. Wepf et Cie, Bâle, 1945.

⁽²⁾ F. FEIGL, *Spot Tests*. Vol. 1 : *Inorganic Applications*. Elsevier Pub. Co., Londres, 1954.

⁽³⁾ C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric analysis*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1953.

L'observation de l'enregistrement permet de mesurer la perte d'eau de constitution de l'oxyde hydraté étudié, du moins lorsqu'il est pratiquement pur, et d'en déduire sa composition brute. Les accidents de la courbe permettent aussi souvent de distinguer les éliminations de différentes sortes d'eau ou de certaines impuretés. Elle indique s'il existe un composé défini et à quelle température le produit doit être chauffé avant l'étude spectrographique.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons employé des spectrographes automatiques Perkin-Elmer du modèle 12 C, à simple faisceau, et du modèle 21, à double faisceau, et une gamme de quatre prismes : en bromure de césium pour la région de 300 à 600 cm^{-1} , en chlorure de sodium entre 600 et 2 000 cm^{-1} , en fluorure de lithium ou de calcium pour l'intervalle 2 000-4 000 cm^{-1} . Nous avons utilisé la méthode des poudres. La substance finement broyée est humectée d'hexachlorobutadiène ou mêlée intimement à de la vaseline, afin de diminuer la diffusion.

4° Préparation des produits deutérés. — Afin d'utiliser l'effet d'isotopie, dont nous parlerons plus loin, dans l'interprétation des spectres, nous avons échangé les atomes d'hydrogène de l'oxyde hydraté avec les atomes de deutérium d'une eau lourde à 97,85 p. 100. On mélange la poudre avec un peu d'eau lourde et élimine l'excès par aspiration sous vide ou par ébullition, en recommençant plusieurs fois l'opération et en opérant en caisson hermétique.

5° Rappel de données sur les spectres de vibrations du groupement OH. — Lorsque la vibration des atomes dans une molécule est accompagnée d'une variation du moment électrique, ce mouvement peut se produire par absorption d'énergie de fréquence égale à celle de l'oscillateur et on peut ainsi observer sur le spectre d'absorption infra-rouge d'une substance les bandes correspondantes.

Lorsqu'on étudie des composés organiques, dans l'hypothèse de molécules non associées, on considère le dénombrement des vibrations d'après le nombre n des particules vibrantes, le maximum de vibrations distinctes étant, comme on le sait, $3n-6$. Dans certains cas, il est possible, au moins en première approximation, de considérer séparément certains groupes d'atomes, ce qui signifie que l'énergie de vibration, pour une oscillation déterminée, se trouve concentrée dans une proportion importante, dans le mouvement de ces atomes (les autres atomes ne participant pratiquement pas à cette oscillation). Cependant, la présence de groupements polaires voisins peut déplacer les bandes. La symétrie des molécules entre directement en ligne de compte pour déterminer l'activité des vibrations.

Il en est tout autrement des cristaux, dans lesquels on se trouve en présence d'un réseau indéfini dont les vibrations correspondent à une absorption des radiations incidentes. Dans le cas de composés tels que le sel gemme, le réseau des ions chlore vibre vis-à-vis du réseau des ions sodium et, pratiquement, on ne peut pas mettre en évidence de molécule NaCl . Pour les carbonates métalliques, on considérera les vibrations de l'ion CO_3^{--} (vibrations internes), puis les vibrations du réseau (vibrations externes) auxquelles participeront l'ion CO_3^{--} considéré comme rigide et les ions métalliques. Dans le dénombrement des oscillations et également dans leur activité, on introduit la « maille cristalline » qui est, on le sait, la plus petite unité dans laquelle les atomes ne se présentent pas comme équivalents, relativement à une simple translation. La symétrie de site se présente généralement comme différente de la symétrie propre des ions complexes contenus dans la maille. Les vibrations de ces ions doivent être couplés si la maille en contient plusieurs.

Une autre différence essentielle entre le cas des molécules et celui des cristaux ioniques vient de ce que, pour ces derniers, on rencontre un spectre étendu de vibrations propres qui dépend de la longueur d'onde excitatrice λ . Cependant, lorsqu'elle est grande par rapport aux distances interatomiques, on peut ne considérer qu'un domaine étroit de fréquences pratiquement indépendant de λ ⁽⁴⁾.

Nous essaierons au cours de notre exposé d'envisager ces deux interprétations, qui doivent s'adapter simultanément aux hydroxydes, ceux-ci participant probablement dans une certaine mesure à des liaisons homopolaires, mais aussi dans une autre à une structure ionique.

En ce qui concerne le groupement OH, étant donné la masse relativement faible de l'hydrogène, les vibrations de cet atome sont souvent peu influencées par les autres atomes de la molécule. On peut ainsi considérer soit des vibrations exclusivement de valence O-H, soit des vibrations exclusivement de déformation. Si OH était isolé, il n'existerait que la vibration de valence ν_{OH} , mais pour un produit de la forme XOH, en plus de son mouvement suivant la direction de *valence*, H peut vibrer perpendiculairement à cette direction, dans le plan XOH ou dans un plan perpendiculaire. C'est ce qu'on appelle les *vibrations de déformation plane* δ_{OH} et *gauche* γ_{OH} . On peut donc attendre 3 vibrations du groupement OH dans ce cas, mais, pour les corps cristallisés contenant plusieurs molécules par maille, les vibrations se couplent et on peut observer un nombre variable de bandes d'absorption, suivant la symétrie.

Au cours de notre étude nous considérerons les hydroxydes de cadmium, nickel, magnésium et calcium. Ces produits ont une structure

(4) J. LECOMTE, Le spectre infrarouge. *Handbuch der Physik*. Springer, Berlin (sous presse).

en couche du type CdI_2 et chaque maille renferme deux groupements OH symétriques par rapport à un centre ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. Il existe pour chacune des vibrations de valence et de déformation plane et gauche de OH, deux oscillations, symétrique et antisymétrique par rapport au centre. Seules les trois vibrations antisymétriques peuvent être actives en infra-rouge.

La göthite, le diaspoire et la böhmite, de formule générale XOOH , appartiennent au groupe de symétrie D_{2h} et chaque maille contient quatre molécules, donc quatre groupes OH (voir cinquième partie). Chaque oscillation fondamentale de OH donne lieu à quatre vibrations dans la maille. Deux vibrations sont symétriques par rapport au centre et inactives en infra-rouge et on pourra observer deux bandes de nombres d'ondes voisins pour chacune des oscillations ν_{OH} , δ_{OH} , γ_{OH} .

Indiquons aussi que l'on peut rencontrer, pour un même produit, plusieurs types de groupements OH (libres et associés) et obtenir simultanément les bandes correspondant aux diverses associations ⁽⁷⁾.

Pour un cristal parfaitement ionique, contenant des ions X^+ et OH^- , on ne peut envisager que la vibration de valence OH, mise à part les « oscillations externes », mais il existe un mouvement de « libration » de l'ion OH^- . Si les liaisons sont homopolaires, on doit considérer des vibrations de la chaîne, engageant l'atome métallique, en plus des oscillations du groupe OH.

Un intérêt des spectres d'absorption infra-rouge provient du fait qu'ils permettent d'étudier les *liaisons par pont d'hydrogène* $\text{O-H} \dots \text{O}$ entre l'hydrogène d'un groupe OH et un autre oxygène ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾.

La vibration de valence ν_{OH} dans laquelle H vibre suivant la droite O-H, se traduit par une bande d'absorption dans la région $3\,000/4\,000\text{ cm}^{-1}$. Cette bande est étroite et située vers $3\,700/3\,750\text{ cm}^{-1}$ pour les groupements OH libres, elle est plus large et déplacée vers les plus basses fréquences quand il y a « liaison hydrogène ». La valeur de la fréquence ν_{OH} est en étroite relation avec la distance $\text{O-H} \dots \text{O}$, et la position de H entre les deux atomes d'oxygène (ces deux causes étant généralement liées) et se trouve indépendante de la distance métal-oxygène ⁽¹¹⁾. Dans plusieurs travaux, on peut trouver des courbes donnant

⁽⁵⁾ R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*. Interscience Pub. Inc., New York, 1948, 1951.

⁽⁶⁾ W. R. Busing et H. A. Lévy, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 563.

⁽⁷⁾ A. Smith et E. C. Creitz, *J. Research Nat. Bur. Stand.*, 1951, **46**, 145.

⁽⁸⁾ M. Magat, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 272.

⁽⁹⁾ C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Chapman and Hall, Londres, 1953, 7.

⁽¹⁰⁾ J. D. Bernal et H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **151**, 384.

⁽¹¹⁾ O. Glemser et E. Hartert, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, **283**, 111.

la valeur de ν_{OH} en fonction de l'éloignement des oxygènes ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾.

Pour diverses substances contenant des groupements oxhydriles la position des bandes correspondant aux vibrations de déformation est discutée, d'autant qu'elle dépend souvent du couplage avec d'autres oscillations. Nous citons ci-dessous quelques travaux récents contemporains de notre étude. D'après Stuart et Sutherland ⁽¹⁶⁾, qui ont fait porter leurs recherches sur un certain nombre d'alcools, on doit s'attendre à trouver δ_{OH} , pour ces corps, entre 1 500 et 1 000 cm^{-1} et γ_{OH} entre 1 000 et 400 cm^{-1} . Hartert et Glemser ⁽¹⁷⁾, en étudiant la vibration de déformation δ_{OH} pour un certain nombre d'hydroxydes, sels basiques et sels hydratés, ont montré qu'à la différence de la vibration de valence ν_{OH} , δ_{OH} varie à la fois avec la force de la liaison hydrogène et la solidité de la liaison du groupe OH à l'atome métallique X, c'est-à-dire avec la distance X-O. De plus, ils n'ont pu mettre en évidence de bande d'absorption correspondant à δ_{OH} dans un domaine spectral s'étendant jusqu'à 15 μ , pour des hydroxydes présentant seulement de faibles liaisons par pont d'hydrogène. Coblenz ⁽¹⁸⁾ avait fait une remarque semblable en montrant l'absence de bande de déformation vers 1 600 cm^{-1} pour la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et attribuait ce fait à ce que la brucite était un hydroxyde et non un oxyde hydraté qui donnerait la bande de déformation de l'eau vers 1 600 cm^{-1} .

En ce qui concerne la relation entre la valeur de δ_{OH} et la distance O-H...O, à l'inverse de ce que l'on observe pour la vibration de valence ν_{OH} , la fréquence δ_{OH} est augmentée quand il y a liaison hydrogène.

L'eau, H_2O , doit posséder deux vibrations de valence, symétrique et antisymétrique, dans la région de 3 000 à 4 000 cm^{-1} et une vibration de déformation de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$ vers 1 600 cm^{-1} . On peut y ajouter pour le cas de l'eau *liquide* des mouvements de rotation et translation gênées ⁽¹⁹⁾. L'eau dite de *cristallisation*, donne lieu aux bandes d'absorption de l'eau liquide. Ces bandes, surtout celles de vibration de valence, peuvent être déplacées suivant les modes de liaison de l'eau dans les produits considérés ⁽²⁰⁾. Hartert et Glemser ⁽¹⁷⁾ indiquent

⁽¹²⁾ R. C. LORD et R. E. MERRIFIELD, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 166.

⁽¹³⁾ R. E. RUNDIE et M. PARASOL, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1487.

⁽¹⁴⁾ G. C. PIMENTEL et C. N. SEDERHOLM, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 639.

⁽¹⁵⁾ K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6480.

⁽¹⁶⁾ A. V. STUART et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 559.

⁽¹⁷⁾ E. HARTERT et O. GLEMSER, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 746.

⁽¹⁸⁾ W. W. COBLENTZ, *Investigations of Infrared Spectra*. Vol. 3 : *Infrared Transmission Spectra*, Publication of the Carnegie Institution of Washington, 1906.

⁽¹⁹⁾ J. W. ELLIS, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 582 et 693.

⁽²⁰⁾ J. LECOMTE, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C-53.

l'influence de la « liaison hydrogène » et de la distance métal-eau, sur la position des bandes de déformation ou de rotation gênée de l'eau dans les sels hydratés. Ils attribuent à des mouvements de rotation gênée des bandes observées vers 800 et 300 cm^{-1} pour le chlorure d'aluminium hydraté.

Pour l'interprétation des spectres, il est utile d'utiliser l'effet isotopique, en remplaçant les atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium. Le changement de masse est accompagné d'une variation d'énergie cinétique et donc de la fréquence de vibration correspondante, particulièrement importante dans ce cas où la masse varie du simple au double. En considérant le groupe OH isolément et de très faibles amplitudes, afin de supposer l'oscillateur harmonique, on a :

$$\nu_{\text{OH}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu}, \quad \nu_{\text{OD}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/\mu'} \quad \text{et} \quad \nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = \sqrt{\mu'/\mu} = 1,37.$$

(f , constante de force de rappel ; μ et μ' , masses réduites :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{O}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}}, \quad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_{\text{O}}} + \frac{1}{m_{\text{D}}};$$

m , masse).

Ce résultat représente un ordre de grandeur du rapport des fréquences expérimentales ; en effet, les causes suivantes peuvent modifier cette valeur :

1) « Liaison hydrogène ». — Lorsqu'il y a liaison par pont d'hydrogène, le déplacement de ν_{OD} est plus faible que celui de ν_{OH} , ce qui donne des rapports $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ d'autant plus faibles que OH est plus fortement lié ⁽²¹⁾. En d'autres termes, cela signifie que la force de rappel diminue moins pour OD que pour OH, c'est-à-dire que O-D se dilate moins que O-H. En ce qui concerne les vibrations de déformation, la « liaison hydrogène » provoque un accroissement de la force de rappel ; le nombre d'ondes de δ_{OD} doit donc moins augmenter que celui de δ_{OH} , et le rapport $\delta_{\text{OH}}/\delta_{\text{OD}}$ sera plus grand.

2) Couplage. — Lorsque deux vibrations présentent une même symétrie et des nombres d'ondes voisins, elles peuvent se coupler, ce qui modifie la position des bandes observées. Un tel couplage peut ainsi exister pour une vibration de OH, mais n'intervient généralement plus pour OD, ou inversement ; le déplacement isotopique est alors plus grand ou plus petit que la valeur attendue.

⁽²²⁾ V. VON KEUSSLER et G. ROSSMY, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 136.

3) **Anharmonicité.** — Le coefficient d'anharmonicité se présente comme différent pour OH et OD, et le rapport des fréquences n'est pas le même suivant que l'on considère les nombres d'ondes correspondant à une amplitude infiniment faible, ou ceux que représentent les mesures directes (avec des amplitudes de vibrations finies). Dans les cas assez rares où la constante d'anharmonicité des vibrations de déformation OH a été envisagée, elle se présente généralement comme assez importante et le remplacement de l'hydrogène par le deutérium conduit à un déplacement de la bande correspondante beaucoup plus réduit que celui prévu par la théorie, sans toutefois qu'une notion de couplage intervienne nécessairement. On peut sans doute expliquer ainsi certains rapports $\delta_{\text{OH}}/\delta_{\text{OD}} = 1,2$.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES OXYDES HYDRATÉS

CHAPITRE PREMIER

Cadmium.

Le produit de la précipitation d'un sel de cadmium par une base est souvent considéré comme l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Cependant, divers auteurs comme Feitknecht ⁽²²⁾ indiquent des sels basiques pouvant, dans certains cas, évoluer vers l'hydroxyde.

1° Méthodes de précipitation. — a) A partir du chlorure de cadmium, par la potasse, en versant l'alcali dans la solution du sel, à l'ébullition, jusqu'à pH nettement alcalin, ou en ajoutant le sel à la base. Malgré des lavages répétés à l'eau chaude, ces produits retiennent des ions Cl^- .

b) A partir du nitrate de cadmium, par l'ammoniaque, à ébullition. Le produit ne retient que des traces d'ions NO_3^- . La précipitation est incomplète.

c) Avec l'iodure de cadmium, par la méthode de de Schulten ⁽²³⁾. Nous avons obtenu ainsi un hydroxyde pur, en fines paillettes cristallines à éclat métallique.

⁽²²⁾ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1444 ; W. FEITKNECHT et W. GERBER, *Ibid.*, 1454.

⁽²³⁾ A. DE SCHULTEN, *C. R. Acad. Sc.*, 1885, **101**, 72.

d) Avec le sulfate de cadmium, par la potasse, à ébullition, jusqu'à pH nettement alcalin. En lavant avec soin avec de l'eau chaude et par centrifugation, nous avons obtenu un corps pratiquement pur.

2° **Étude thermogravimétrique** (fig. 1). — *Courbe a*). — Elle correspond au produit pur. Le poids reste constant jusqu'à 170°. La perte enregistrée ensuite est d'une molécule d'eau par molécule d'oxyde CdO auquel est attribuable le palier final.

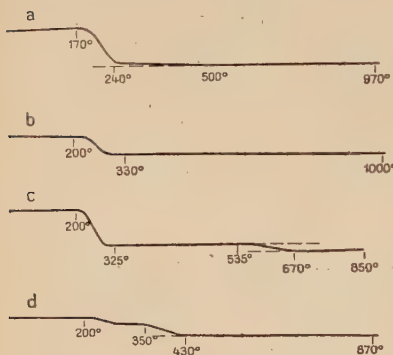


Fig. 1. — Courbes de pyrolyse données par l'oxyde de cadmium hydraté préparé par :

- a) la méthode de de Schulten et précipitation à l'aide de sulfate de cadmium et de potasse ;
- b) précipitation à l'aide de chlorure de cadmium et de potasse en ajoutant le sel à la base ;
- c) précipitation à l'aide de chlorure de cadmium et de potasse en ajoutant la base au sel ;
- d) précipitation à l'aide de nitrate de cadmium et d'ammoniaque.

Courbe b). — L'allure de la courbe est très semblable à la précédente, mais le produit n'a pu être totalement purifié et les mesures ne peuvent donner de résultats valables.

Courbe c). — Après une légère perte d'eau de mouillage, on observe un palier déjà signalé par Duval ⁽³⁾, semblable à celui des courbes précédentes et qui subsiste même jusqu'à 200°. Mais on remarque, de plus, un palier intermédiaire entre 325° et 540°. Après le chauffage on recueille sur le couvercle du four de la thermobalance un dépôt blanc de chlorure de cadmium. Ce palier doit donc correspondre à un composé ou mélange : $x\text{CdCl}_2$, $y\text{CdO}$, la perte de poids qui suit, mesurée sur l'enregistrement, étant due au départ du chlorure de cadmium qui se sublime à cette température. Un semi-microdosage de Cl^- , dans le précipité initial, se trouve en accord avec cette remarque. Entre 200° et 325° se situerait donc la perte de l'eau de constitution. Elle est en effet d'une molécule H_2O par molécule de CdO déjà présent à l'état à peu près anhydre à 325°.

Courbe d). — Le produit se déshydrate à partir de 200°, mais vers 250° à 300°, on observe un point d'inflexion très marqué. La recherche à la touche n'a mis en évidence que des traces d'ions NO_3^- dans le précipité de départ. D'autre part, nous verrons plus loin que ce corps, chauffé vers 300°, ne donne lieu, par spectrographie infra-rouge, à

aucune bande dans la région de $3\,500\text{ cm}^{-1}$, attribuable à de l'eau ou des groupements OH, et à cette température la déshydratation de l'hydroxyde est donc pratiquement terminée. Le point d'inflexion doit correspondre à la décomposition du carbonate formé par absorption assez importante du gaz carbonique atmosphérique. Il ne nous est pas possible de séparer, sur la courbe, la perte de l'eau de constitution de celle du CO_2 .

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (voir tableau fig. 16).

— Nous avons enregistré les spectres d'absorption de ces précipités secs, dans la région de $2\,500\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$. Ils présentent tous une bande étroite à $3\,610\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupements OH libres. Nous avons parfois observé une petite bande vers $3\,430\text{ cm}^{-1}$, due à une trace d'humidité.

Les produits correspondant au palier de $325^\circ\text{--}540^\circ$ de la courbe (c) et au voisinage du point d'inflexion de la courbe (d) ne donnent lieu à aucune bande dans cette région spectrale, en accord avec les hypothèses émises au cours de l'étude thermogravimétrique.

Les hydroxydes les plus purs ont été examinés entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$. Indépendamment de quelques faibles absorptions, nous remarquons une bande forte et large vers 450 cm^{-1} , une double bande, large et plus ou moins forte suivant la préparation, vers $1\,370\text{--}1\,450\text{ cm}^{-1}$ et la bande étroite de $3\,610\text{ cm}^{-1}$. Il semble apparaître parfois un pointement vers $3\,510\text{ cm}^{-1}$, bien que l'absorption de la vapeur d'eau gêne l'observation.

Remarques. — 1) Pour l'hydroxyde préparé par la méthode de de Schulten, nous observons en outre deux bandes faibles, à $3\,205$ et $3\,333\text{ cm}^{-1}$ qui peuvent être des vibrations de combinaison.

2) En plus des préparations indiquées au début de ce chapitre, nous avons essayé de précipiter l'oxyde de cadmium hydraté, par l'ammoniaque, en utilisant le sulfate et le chlorure de cadmium comme sels de départ. Les précipitations sont incomplètes et les anions demeurent retenus par le précipité. Les résultats obtenus avec ces corps sont différents des précédents et non constants. On doit avoir affaire à des sortes de sels basiques, de composition variable, donnant des produits de structure également variable, en accord avec un travail de Feitknecht⁽²²⁾ sur les sels basiques de cadmium.

Utilisation des produits deutérés. — On remarque à côté des bandes précédentes une bande étroite à $2\,660\text{ cm}^{-1}$ et un épaulement vers 370 cm^{-1} . L'échange isotopique n'a pu être poussé suffisamment loin pour permettre la suppression des bandes dues à OH.

Discussion des spectres d'absorption infra-rouge. — La double bande, vers $1\,400\text{ cm}^{-1}$, est attribuable à une carbonatation du préci-

pité. Il n'apparaît du reste pas de nouvelle bande correspondant à son déplacement, pour le produit deutéré. Lorsqu'elle est forte, elle peut être accompagnée par une petite bande vers 850 cm^{-1} , également caractéristique des carbonates.

La bande de 3610 cm^{-1} est due à la vibration de valence de groupements OH pratiquement libres. Elle se déplace, pour le deutéroxyde, à 2660 cm^{-1} , avec le rapport des fréquences normal :

$$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3610/2660 = 1,36.$$

En ce qui concerne la bande de 450 cm^{-1} , on pourrait peut-être lui faire correspondre l'épaule, observé vers 370 cm^{-1} , pour le spectre du deutéroxyde, mais cette absorption reste douteuse, le spectre devenant moins net et les bandes dues à la vapeur d'eau atmosphérique gênant l'observation dans cette région.

4° Diagrammes de rayons X. — Les produits préparés par la méthode de de Schulten et par précipitation avec la potasse et le sulfate de cadmium donnent des diagrammes semblables et en bon accord avec les données de la littérature pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ⁽²⁴⁾. Le produit précipité au moyen d'ammoniaque et de chlorure de cadmium donne un diagramme différent dont un certain nombre de raies correspondent à celles du chlorure de cadmium basique ⁽²⁴⁾.

5° Conclusion. — Il ressort de cette étude que la meilleure méthode pour obtenir $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pur est celle de de Schulten. Le produit ainsi obtenu ne se carbonate qu'assez lentement. Néanmoins la précipitation avec la potasse et le sulfate de cadmium se montre satisfaisante, à condition de laver avec soin le précipité.

En ce qui concerne les corps qui retiennent des ions étrangers, il faut distinguer ceux pour lesquels le spectre infra-rouge se trouve identique à celui de l'hydroxyde pur et ceux pour lesquels il est transformé. Dans le premier cas, par exemple pour le précipité obtenu avec la potasse et le chlorure, les anions retenus doivent être adsorbés sans changer les distances entre les oxhydriles de l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$, alors que dans le second cas, correspondant aux précipitations avec l'ammoniaque et le chlorure ou le sulfate dont nous avons parlé dans les remarques, les ions retenus apportent une perturbation dans le réseau cristallin, comme le confirme le diagramme de rayons X.

Dans l'étude des vibrations des atomes d'hydrogène, dans l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$, nous n'avons pas observé, en accord avec Hartert et

⁽²⁴⁾ Cumulative alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. American Soc. for testing materials, Philadelphia.

Glemser ⁽²⁵⁾, la vibration de déformation δ_{OH} dans laquelle H vibre dans le plan Cd-O-H.

Nous reviendrons sur l'interprétation de la bande de 450 cm^{-1} dans la troisième partie.

CHAPITRE II

Nickel.

Il est connu que l'oxyde de nickel hydraté, précipité par un alcali fixe, dans une solution d'un sel de nickel, retient l'alcali et l'anion. Certains auteurs ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾, qui ont étudié la précipitation à partir du sulfate de nickel, considèrent la formation de sels basiques évoluant plus ou moins lentement vers l'hydroxyde. Teichmann ⁽²⁸⁾ obtient l'hydroxyde pur en redissolvant le précipité dans l'ammoniaque concentrée et en reprécipitant par ébullition.

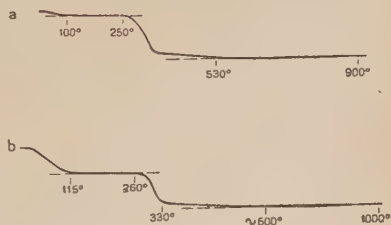
1° Méthodes de précipitation. — *a)* Par l'ammoniaque : nous avons ajouté soit un excès d'ammoniaque à une solution à 1/1,5 p. 100 de nitrate de nickel, soit une solution de chlorure à un excès d'ammoniaque. On reprécipite, quoique incomplètement, l'oxyde de nickel hydraté, par ébullition. Le produit est très fin, vert-jaune, peu carbonaté, mais retient de petites quantités d'anions.

b) Par la potasse ou la soude, à l'ébullition, en utilisant le chlorure, le nitrate ou le sulfate de nickel, soit en versant l'alcali dans la solution saline, soit en ajoutant le sel à la base. Nous avons également opéré en additionnant de potasse la solution ammoniacale d'hydroxyde de nickel. Les précipités sont gélatineux, vert pomme, et se carbonatent facilement. Ils retiennent les anions en quantité peu importante.

2° Étude thermogravimétrique (fig. 2). — *Courbe (a).* — Après la perte d'un peu d'humidité, on observe un palier horizontal jusqu'à 250° ,

Fig. 2. — Courbes de pyrolyse de l'oxyde de nickel hydraté.

- a)* Précipitation par ébullition de la solution ammoniacale ;
b) précipitation par la potasse ou la soude.



⁽²⁵⁾ O. GLEMSER et E. HARTERT, *Naturwissenschaften*, 1953, 40, 552.

⁽²⁶⁾ J. HEUBEL, *Ann. Chim.*, 1949, 4, 699.

⁽²⁷⁾ G. N. DOBROKHOTOV, *Zh. priklad. Khim.*, 1954, 27, 1056.

⁽²⁸⁾ TEICHMANN, *Ann.*, 1870, 17, 156.

correspondant à la composition NiO , H_2O (ou $\text{Ni}(\text{OH})_2$). Vers 500° la déshydratation de l'hydroxyde se trouve pratiquement terminée, mais il faut poursuivre la calcination pour éliminer les dernières traces d'eau.

Courbe (b). — L'allure générale est la même, mais le palier, observé vers 200° et correspondant à $\text{Ni}(\text{OH})_2$, présente généralement une pente faible. En effet le précipité est gélatineux et l'eau de mouillage s'élimine plus lentement.

Remarque. — La différence de poids, entre le palier de 200° et celui de l'oxyde final, est parfois légèrement supérieure à 18 g par molécule-gramme de NiO , par suite, vraisemblablement, du dégagement des quelques impuretés retenues par le précipité. Nous signalons en particulier que pour le produit préparé à l'aide du sulfate de nickel, le palier de l'oxyde anhydre n'apparaît qu'au voisinage de 1000° , les ions SO_4^{--} n'étant éliminés qu'après 700° .

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (fig. 3). — En négligeant quelques faibles absorptions, on observe, pour les produits secs,

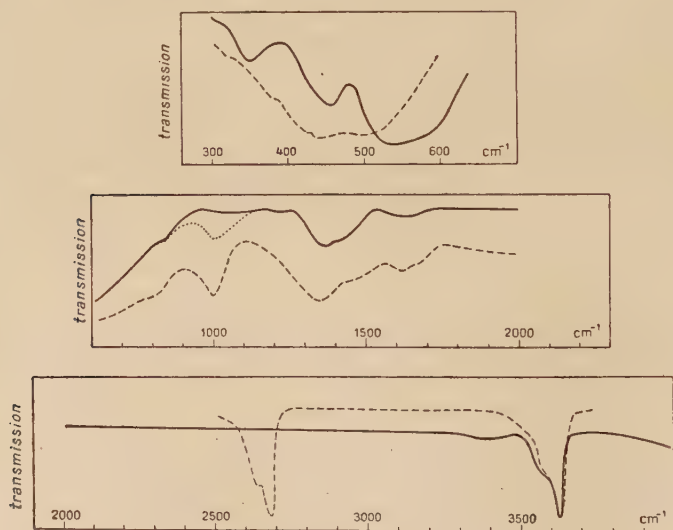


Fig. 3. — Spectres d'absorption infra-rouge.

(— $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ---- produit partiellement deutéré, bande observée seulement sur quelques spectres de $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

trois bandes à 350 , 455 et 530 cm^{-1} , une bande, vers 1000 cm^{-1} , qui n'apparaît pas toujours bien que nous ne puissions pas l'associer plus particulièrement à un mode de préparation, une bande double et large

vers $1\,375\text{--}1\,420\text{ cm}^{-1}$, une bande étroite à $3\,630\text{ cm}^{-1}$ accompagnée d'un petit pointement vers $3\,570\text{ cm}^{-1}$.

Note. — Le produit précipité à partir du sulfate de nickel n'a pas été examiné entre 300 et $2\,000\text{ cm}^{-1}$.

Utilisation des produits deutérés. — En plus des bandes précédentes dues à l'hydroxyde « léger » encore présent, on remarque une bande étroite à $2\,680\text{ cm}^{-1}$ accompagnée d'un pointement à $2\,640\text{ cm}^{-1}$. Vers 410 cm^{-1} , l'observation d'un épaulement est gênée par la bande de 440 cm^{-1} , déjà obtenue avec l'hydroxyde et par l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique et reste douteuse. L'enregistrement n'est pas très net, mais les bandes de 350 et 530 cm^{-1} semblent très affaiblies. A 820 cm^{-1} , la bande est assez faible et peut provenir de la carbonatation.

Discussion des spectres d'absorption infra-rouge. — On attribue sans difficulté la bande de $3\,630\text{ cm}^{-1}$ à la vibration de valence des groupements OH pratiquement libres : $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3\,630/2\,680 = 1,35$.

L'absorption de la région de $1\,400\text{ cm}^{-1}$ doit être due à une légère carbonatation du précipité, chimiquement vérifiée.

L'interprétation des autres bandes se montre beaucoup plus délicate, étant donné les doutes subsistant. Il est difficile d'attribuer l'absorption, observée parfois vers $1\,000\text{ cm}^{-1}$, à des ions adsorbés, car elle apparaît pour des produits préparés avec des réactifs différents.

Dans la région de $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, l'épaulement observé vers 410 cm^{-1} pour le produit deutéré pourrait correspondre au déplacement de la bande de 530 cm^{-1} , le rapport des fréquences de $1,3$ conduirait alors à attribuer celle-ci à une vibration de l'atome d'hydrogène. Pour les bandes de 350 et 455 cm^{-1} ; on ne peut mettre en évidence de déplacement par deutération.

Nous essaierons, dans la troisième partie, d'apporter quelques éclaircissements sur ces interprétations, par comparaison des résultats obtenus avec les différents oxydes hydratés étudiés.

Remarque. — L'hydroxyde précipité par la potasse ou la soude absorbe rapidement l'humidité et le gaz carbonique atmosphériques. Cette absorption est sans doute attribuable à un peu d'alcali retenu par le produit.

4° Diagramme de rayons X. — Il se montre en accord avec les données de la littérature pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ⁽²⁴⁾.

5° Conclusions. — Les résultats, donnés dans ce chapitre, sont indépendants de l'anion associé au sel de départ et par les méthodes employées, on prépare l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cet hydroxyde peut retenir de petites quantités d'ions étrangers, mais ils se trouvent

adsorbés de telle sorte qu'ils ne perturbent pas les positions respectives des groupements OH dans le réseau cristallin.

La reprécipitation de l'hydroxyde, par ébullition de sa solution fortement ammoniacale, est préférable. La préparation à l'aide de potasse conduit à des produits de structure semblable, d'après les spectres infra-rouges, mais plus difficiles à filtrer et à sécher.

Nous reportons nos conclusions, sur le spectre de vibration de l'hydroxyde de nickel, à la troisième partie de ce travail.

CHAPITRE III

Magnésium.

En ce qui concerne l'oxyde de magnésium hydraté, il est généralement considéré comme l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Heubel (26), qui a étudié les précipités obtenus par addition de soude dans des solutions de sulfate de magnésium, n'a pu mettre en évidence la formation de sels basiques et ne signale que l'adsorption de traces d'anion par l'hydroxyde.

1° Méthodes de préparation. — *a)* Action de l'eau, à chaud, sur l'oxyde MgO .

b) Méthode de de Schulten (23). L'hydroxyde s'obtient ainsi sous forme d'une poudre blanche et ne retient que des traces d'ions Cl^- .

2° Étude thermogravimétrique (fig. 4). — Les produits se décomposent à partir de 300° . On atteint le palier de l'oxyde anhydre vers

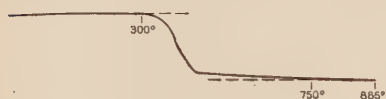


Fig. 4.
Courbe de pyrolyse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

750° - 800° . Les calculs donnent bien la composition $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour le palier de début, avec le corps préparé par la méthode de de Schulten.

Dans le cas de la préparation *a)* la perte mesurée sur la courbe se trouve plus ou moins inférieure à une molécule d'eau par molécule d'oxyde MgO , par suite d'une hydratation incomplète de la magnésie par ce procédé.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (fig. 5). — On observe une bande bien nette, moyenne, à 365 cm^{-1} , une bande forte et large, vers 450 cm^{-1} , une bande forte à 680 cm^{-1} , une absorption dans la

région de 1400 cm^{-1} , mais assez faible et presque inexistante pour le produit fraîchement préparé par la méthode de de Schulten. Dans la région de $3\text{ }\mu$, on trouve une bande forte et étroite à 3700 cm^{-1} , un pointement à 3640 cm^{-1} et une petite bande à 3270 cm^{-1} .

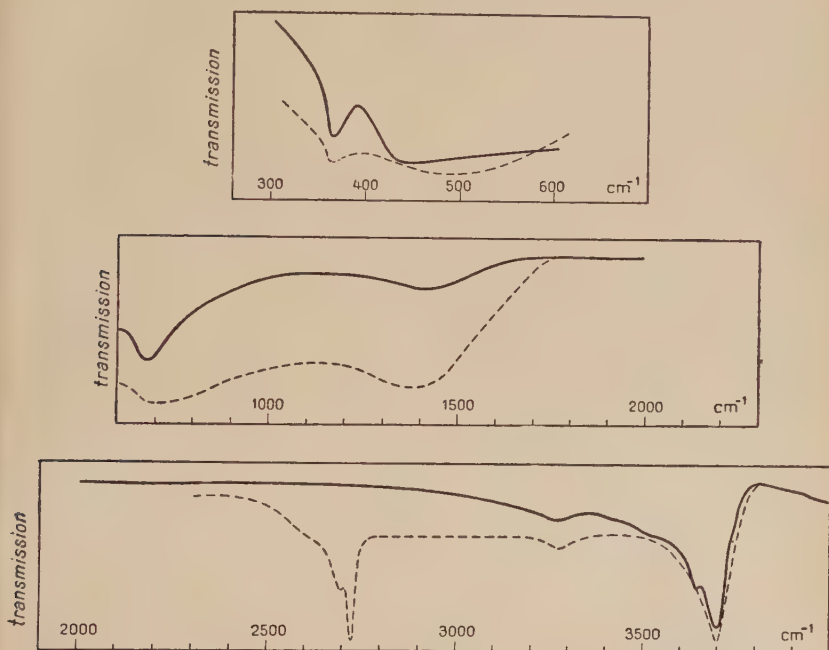


Fig. 5. — Spectres d'absorption infra-rouge de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de l'hydroxyde de magnésium partiellement deutéré.
(— $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ---- produit deutéré).

Utilisation du deutéroxyde. — Il apparaît une bande à 2725 cm^{-1} , accompagnée d'un pointement à 2700 cm^{-1} . Le reste du spectre se présente pratiquement inchangé, quoique la bande de 450 cm^{-1} semble se déplacer vers les fréquences plus élevées, et, si dans certaines régions, on peut envisager de légers épaulements, l'observation en est trop douteuse pour pouvoir les signaler.

Discussion. — Nous attribuons l'absorption de 1400 cm^{-1} à une légère carbonatation du précipité. La bande de 3700 cm^{-1} , se déplaçant à 2725 cm^{-1} par deutération, est caractéristique de la vibration de valence de groupements OH libres, avec le rapport des fréquences attendu :

$$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3700/2725 = 1,36.$$

En ce qui concerne les bandes de 365 , 450 et 680 cm^{-1} , on s'attendrait, si elles étaient dues à des vibrations de l'atome d'hydrogène, à observer leur déplacement respectivement au voisinage de 300 , 360 et 530 cm^{-1} . Nous devons alors faire les remarques suivantes :

1° Le spectromètre utilisé ne nous permet pas d'enregistrer une bande à 300 cm^{-1} qui est l'extrême limite de la région spectrale étudiée.

2° Il existe déjà une bande à 365 cm^{-1} pour l'hydroxyde, et elle se superposerait donc à celle de 360 cm^{-1} du deutéroxyde, puisque la deutération n'est que partielle.

3° La bande de 450 cm^{-1} est très forte et large et gêne l'observation d'une bande, peut être plus faible, vers 530 cm^{-1} . La superposition de ces deux absorptions pourrait expliquer le déplacement apparent de la bande de 450 cm^{-1} , car il semble difficile d'envisager ici un effet de couplage. Ainsi, nous ne devons pas dire, *a priori*, que les bandes de 365 , 450 et 680 cm^{-1} ne sont pas attribuables à des vibrations de OH ; l'effet isotopique ne peut pas être utilisé pour leur interprétation. Nous reviendrons sur l'attribution de ces bandes, dans la troisième partie de notre travail, en comparant les spectres des différents hydroxydes étudiés.

L'analyse thermogravimétrique et le spectre de la région de $3\text{ }\mu$, nous permettent d'indiquer que le produit correspond bien à $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les bandes observées dans les autres domaines spectraux ne peuvent être dues à des impuretés, la carbonatation mise à part, d'autant que la brucite donne les mêmes résultats.

CHAPITRE IV

Calcium.

1° Méthodes de préparation de l'oxyde de calcium hydraté. —

a) Précipitation par addition d'un grand excès de potasse N à une solution de chlorure de calcium. Le précipité, lavé avec l'alcool est pratiquement exempt d'ions Cl^- et K^+ .

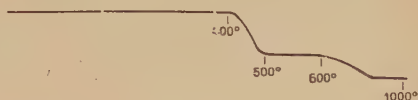
b) Hydratation de l'oxyde CaO , soit par contact d'eau liquide, soit par abandon en présence de vapeur d'eau. Même en opérant dans un caisson hermétique garni d'amiante sodée, le produit se carbonate en partie.

2° Étude thermogravimétrique (fig. 6). — Un palier horizontal jusqu'à 400° correspond à l'hydroxyde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ou oxyde monohydraté CaO , H_2O), accompagné d'un peu de carbonate CaCO_3 . Vers 500° - 600° , un deuxième palier horizontal peut être observé, après la perte de l'eau de constitution. On l'attribue à l'oxyde CaO résultant de

la déshydratation et au carbonate qui n'est pas encore décomposé. Le carbonate se dissocie ensuite et le dernier palier correspond à

Fig. 6.

Courbe de pyrolyse
de l'oxyde de calcium hydraté.



l'oxyde CaO . La température du début de ce palier varie avec la quantité de carbonate présent, c'est-à-dire avec la durée de l'élimination du gaz carbonique.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons enregistré le spectre entre 300 et 4 000 cm^{-1} , pour l'hydroxyde obtenu par action de l'eau sur l'oxyde CaO (fig. 7).

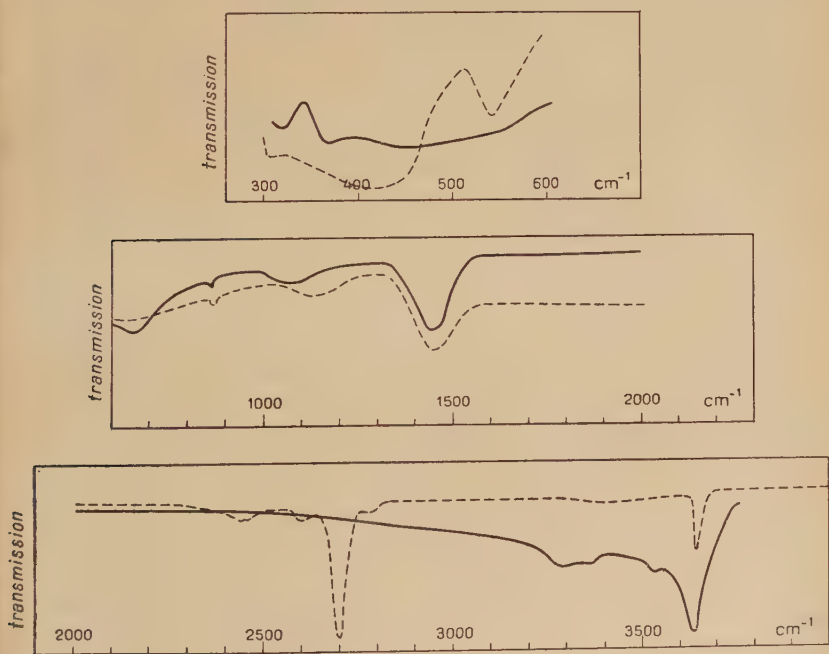


Fig. 7. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— hydroxyde de calcium ;

--- produit partiellement deutéré.

Dans la région de 3 μ , on observe, à côté de la bande forte et étroite de 3 640 cm^{-1} , un épaulement à 3 530 cm^{-1} et une bande plus faible, double, à 3 300 et 3 363 cm^{-1} . Cette bande persiste si, après séchage du

produit, la cuve est faite en caisson garni d'anhydride phosphorique, pour éviter une absorption d'humidité. Dans les autres régions du spectre, les bandes se présentent généralement larges et difficiles à pointer avec exactitude. Certaines ne sont pas nettes et doivent être indiquées avec quelques réserves. Mises à part les bandes de $1\,450$ et 865 cm^{-1} attribuables au carbonate de calcium formé par absorption de gaz carbonique atmosphérique, on remarque : une petite bande, large, vers $1\,090\text{ cm}^{-1}$, une bande, moyenne, à 650 cm^{-1} , trois bandes, parfois mal définies, à 320 , 370 et environ 450 cm^{-1} .

Utilisation des produits deutérés. — Nous avons préparé le deutéroxyde de calcium par action, à ébullition, d'un peu d'eau lourde sur l'oxyde de calcium, l'opération étant répétée après évaporation jusqu'à sec. Cette préparation a été effectuée en caisson hermétique, desséché au préalable.

L'intensité respective des bandes de la région de $3\text{ }\mu$ montre que la proportion de deutéroxyde est nettement plus élevée par cette méthode que par la réaction d'échange utilisée dans les chapitres précédents.

D'une part, on observe l'apparition d'une bande étroite et forte à $2\,695\text{ cm}^{-1}$, d'une bande faible vers $2\,435$ - $2\,455\text{ cm}^{-1}$ et d'une bande moyenne à 540 cm^{-1} . D'autre part, la bande de $3\,640\text{ cm}^{-1}$ se montre très affaiblie par rapport au spectre de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, celles de 650 et 370 cm^{-1} ne sont pas nettes.

Discussion. — La bande de $3\,640\text{ cm}^{-1}$, due à la vibration de valence de groupements OH libres, se déplace donc à $2\,695\text{ cm}^{-1}$, avec un rapport de fréquences de $1,35$. L'absorption pointée vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$ semble bien se déplacer au voisinage de $2\,445\text{ cm}^{-1}$, le rapport de ces fréquences étant également de l'ordre de $1,35$. Cette bande peut être comparée à celle observée à $3\,270\text{ cm}^{-1}$ pour l'hydroxyde de magnésium. Il ne semble pas que cette absorption puisse être attribuée à de l'eau d'hydratation, à la fois parce que la fréquence serait un peu faible et qu'elle persiste lorsque la cuve est faite en caisson desséché. Il semble également peu probable qu'elle soit produite par la vibration de valence de groupements OH associés par « liaison hydrogène », étant donné ce que l'on sait de la structure de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ d'après les données des diagrammes de rayons X ⁽¹⁰⁾ et elle doit plutôt correspondre à une vibration de combinaison de la vibration de valence OH avec une oscillation de basse fréquence également due à OH (voir 3^e partie et Petch et Megaw ⁽²⁹⁾).

Le deutéroxyde donne une bande à 540 cm^{-1} qui correspond bien au déplacement de celle de 650 cm^{-1} : $650/540 = 1,2$. Ce rapport, assez faible, pouvant s'expliquer probablement par la forte anharmonicité des vibrations (voir 1^{re} partie). L'absorption de 650 cm^{-1} est donc attri-

⁽²⁹⁾ H. E. PETCH et H. D. MEGAW, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, 44, 744.

buable à une vibration OH, sans doute la vibration de déformation plane δ_{OH} .

Nous n'observons pratiquement plus la bande de 370 cm^{-1} pour le deutéroxyde et bien que nous ne puissions voir son déplacement, elle est probablement due à la vibration de déformation gauche γ_{OH} .

Nous ne pouvons rien dire en ce qui concerne les bandes de 320, 450 et 1090 cm^{-1} .

CHAPITRE V

Cuivre (bivalent).

Différents auteurs ont étudié les précipités obtenus par action de potasse ou de soude sur un sel cuivrique. Entre autres, Spring et Lucion ⁽³⁰⁾ ont envisagé la formation de l'hydrate $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, van Bemmelen ⁽³¹⁾ a considéré les produits comme des gels de composition non définie. Heubel ⁽²⁶⁾ et Lepore ⁽³²⁾ ont obtenu des sels basiques en ajoutant de la soude ou de la potasse à une solution cuivrique, et l'hydroxyde en opérant inversement. Sans parler du noircissement du produit on arriverait à l'hydroxyde par addition d'un grand excès de soude au sel de cuivre. Pélégot ⁽³³⁾ a préparé le produit correspondant à la composition $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par action d'un alcali en présence d'un excès d'ammoniaque.

Par l'emploi de méthodes très variées, nous avons voulu poursuivre cette étude, afin de mettre en évidence l'influence du choix de la base, du sel de cuivre et du mode opératoire, sur la constitution des précipités obtenus. En utilisant les résultats de l'analyse thermogravimétrique et de la spectrographie d'absorption infra-rouge dans la région de $3\text{ }\mu$, nous avons fait certaines observations sur ces produits. Ensuite nous avons étudié d'une manière plus approfondie les spectres d'absorption entre 300 et 4000 cm^{-1} dans les cas où l'on obtient l'hydroxyde pur.

1° Méthodes de préparation de l'oxyde de cuivre hydraté. —

A) A partir du sulfate de cuivre. — La précipitation a été produite :

— α) par addition de potasse, en solution normale, à froid. On a laissé décanter à l'abri de la lumière et évité un excès d'alcali afin d'empêcher la déshydratation du précipité et sa transformation en oxyde brun ;

⁽³⁰⁾ W. SPRING et M. LUCION, *Z. Anorg. Chem.*, 1892, **2**, 195.

⁽³¹⁾ VAN BEMMELEN, *Z. Anorg. Chem.*, 1894, **5**, 468.

⁽³²⁾ A. LEPORE, *Anales Asoc. quim. y farm. Uruguay*, 1946, **48**, 5.

⁽³³⁾ M. E. PÉLIGOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1861, **53**, 209.

— β) par l'ammoniaque, à chaud, en évitant l'excès de réactif qui redissout le précipité ;

— γ) par action d'ammoniac gazeux, d'après la méthode de Trombe ⁽³⁴⁾ ;

— δ) à l'aide d'hexaméthylènetétramine ⁽³⁵⁾, à ébullition ;

— ϵ) par hydrolyse, en utilisant l' α -picoline ⁽³⁶⁾, à l'ébullition, en présence de sulfate d'ammonium, après neutralisation de la solution cuivrique ;

— φ) par hydrolyse avec du nitrite de sodium ⁽³⁷⁾, à chaud.

Les produits, verts à vert-bleu, retiennent les ions SO_4^{--} d'une manière importante, alors que les liqueurs de lavage ne les entraînent plus. Notons que la précipitation du cuivre est parfois incomplète.

B) A partir du chlorure de cuivre. — Par des méthodes semblables aux précédentes, nous avons employé les réactifs suivants : potasse, ammoniaque, hexaméthylènetétramine, nitrite de sodium, α -picoline en présence de chlorure d'ammonium, diéthylaniline en solution à 20 p. 100 dans l'alcool en présence de chlorure d'ammonium. Les produits, verts à vert-bleu, retiennent les ions Cl^- .

C) A partir du nitrate de cuivre. — Les précipitations ont été produites par l'ammoniaque, à froid, par l'hexaméthylènetétramine à froid, et par la potasse en solution N. Le produit bleu-vert obtenu par ces méthodes retient les ions NO_3^- . Il se décompose facilement et il est nécessaire d'opérer à froid et avec précautions.

D) A partir d'acétate de cuivre. — Nous avons précipité l'oxyde de cuivre hydraté à l'aide d'ammoniaque ou de potasse, à froid et en opérant avec précautions, car le produit se décompose facilement comme dans le cas précédent. Le corps obtenu est bleu. Il semble ne retenir que faiblement les ions acétiques.

E) Autres méthodes. — a) Addition de potasse à 4 p. 100 dans la liqueur de Schweitzer ⁽³³⁾ préparée à partir d'une solution de sulfate ou de chlorure cuivrique.

b) Addition de sulfate ou nitrate cuivrique à de la potasse à 4 p. 100 en opérant dans la glace et avec précautions ⁽³⁰⁾ ⁽³²⁾.

Les produits obtenus par ces deux procédés sont bleus et ne retiennent que des traces d'ions étrangers. Les anions sont éliminés plus facilement par la première méthode.

⁽³⁴⁾ F. TROMBE, *C. R. Ac. Sc.*, 1942, **215**, 539.

⁽³⁵⁾ A. HEMMELER, *Ann. Chim. Applicata*, 1936, **26**, 237.

⁽³⁶⁾ E. A. OSTROUMOV et B. N. IVANOV-EMIN, *Zavodskaya Lab.*, 1945, **11**, 386.

⁽³⁷⁾ F. P. TREADWELL, *Manuel de Chimie Analytique*. Dunod, Paris, 1920, **2**, 86.

2° Étude thermogravimétrique et spectrographie d'absorption dans la région de $3\ \mu$ (fig. 8 et 9). — En ce qui concerne les précipitations par addition d'une base à un sel de cuivre, on remarque que les enregistrements thermogravimétriques dépendent seulement de l'anion associé au sel de départ quel que soit le réactif précipitant. Les produits obtenus par les deux autres méthodes (E) citées ci-dessus donnent un seul type de courbe, indépendamment du sel de cuivre utilisé.

Il en est de même pour les spectres d'absorption infra-rouge obtenus dans la région de $3\ \mu$.

Dès la première observation, nous voyons donc :

— a) l'influence prépondérante de l'anion retenu par le précipité, sur la structure du produit,

— b) le peu d'effet de la nature de la base employée,

— c) la similitude des résultats obtenus avec les corps précipités par action d'une base sur une solution d'acétate cuivrique, ou par addition de potasse à la liqueur de Schweitzer, ou en ajoutant un sel de cuivre à la potasse.

Considérons successivement les différents types de précipités.

Type 1) Produits obtenus par les méthodes (E). — Nous avons vu que les corps obtenus par ces méthodes sont pratiquement exempts d'anions. Leur courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 1) présente un palier proche de l'horizontale vers $110^\circ/150^\circ$ qui s'accorde bien avec la formule $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Les produits séchés vers $100^\circ/150^\circ$, bleus à bleu-vert, donnent lieu à deux bandes d'absorption infra-rouge, à $3\ 312$ et $3\ 575\ \text{cm}^{-1}$ (fig. 9, n° 1). Celle de $3\ 575\ \text{cm}^{-1}$ est étroite et caractéristique de groupements OH assez libres. En ce qui concerne celle de $3\ 312\ \text{cm}^{-1}$, elle ne peut pas correspondre à un peu d'eau de mouillage retenue qui devrait donner une bande au voisinage de $3\ 380\text{--}3\ 400\ \text{cm}^{-1}$. Cette dernière apparaît du reste lorsqu'on enregistre le spectre du produit encore humide. Il

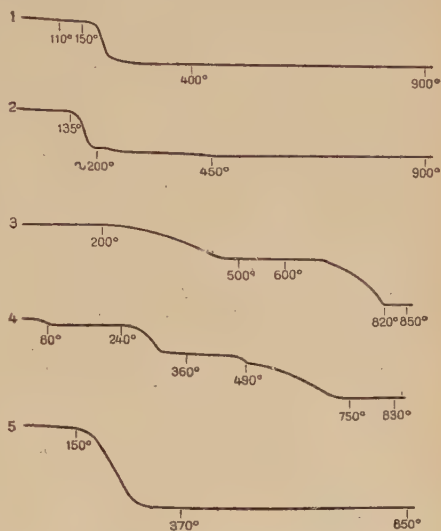


Fig. 8. — Courbes de pyrolyse de l'oxyde de cuivre hydraté précipité : types 1, 2, 3, 4 et 5.

semble également difficile de l'attribuer à de l'eau de cristallisation, l'analyse thermogravimétrique ne permettant pas d'envisager un hydroxyde hydraté. Une formule mixte $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , H_2O semble peu probable. Nous pensons donc que la bande de 3312 cm^{-1} est due à des groupements OH associés par pont d'hydrogène.

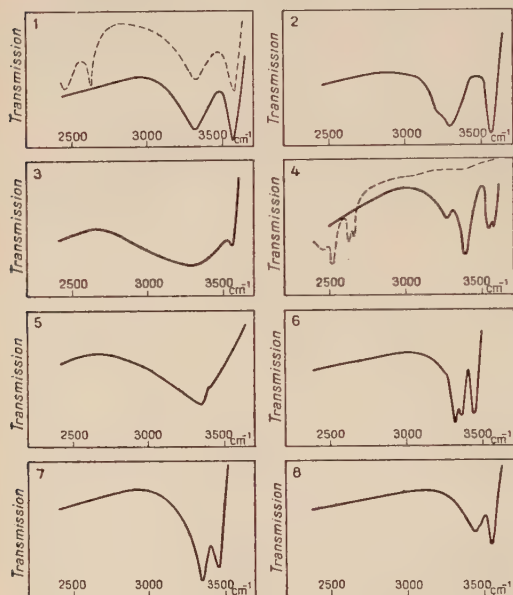


Fig. 9. — Spectres d'absorption infra-rouge.

1. Oxyde de cuivre hydraté précipité, type 1.
2. Type 2 avec l'ammoniaque.
3. Type 2 avec la potasse.
4. Type 3, produit séché vers 100° .
5. Type 3, produit chauffé vers 500° à 600° .
6. Type 4, produit séché vers 100° .
7. Type 4, produit chauffé vers 360° .
8. Type 5, produit séché vers 100° .

(- - - spectres des produits deutérés).

Nous avons préparé le deutéroxyde de cuivre correspondant. A côté des deux bandes précédentes, nous en observons deux autres, semblables, dues aux vibrations de l'atome de deutérium, les rapports des fréquences étant de :

$$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 3\,575/2\,632 = 1,36 \quad \text{et} \quad \nu'_{\text{OH}}/\nu'_{\text{OD}} = 3\,312/2\,462 = 1,345.$$

Type 2) Produits obtenus par addition d'une base à une solution d'acétate cuivrique. — La courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 2) présente une pente assez faible au voisinage de 100° , mais on n'obtient pas de palier franchement horizontal, même lorsque le précipité a été séché au préalable vers 100° . On remarque, en général, un point d'inflexion ou un petit palier, vers 200° , qui provient peut-être d'un peu d'acétate retenu qui se décomposerait à cette température. Compte tenu de cette impureté, présente en faible quantité, la perte de poids enregistrée à partir de 100° pour atteindre l'oxyde anhydre correspond à une molécule d'eau par molécule d'oxyde CuO .

Le spectre d'absorption infra-rouge du produit précipité par l'ammoniaque (fig. 9, n° 2) est identique à celui de l'hydroxyde pur étudié ci-dessus. Lorsque le corps est précipité par la potasse, le spectre (fig. 9, n° 3) est comparable mais la bande de $3\,565\text{ cm}^{-1}$ est moins nette et vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$ on observe une bande large et forte ; il semble que ce produit soit moins bien défini que celui préparé à l'aide d'ammoniaque.

Type 3) Produits obtenus par addition d'une base à une solution de sulfate cuivrique. — La courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 3) présente deux paliers horizontaux avant celui qui correspond à l'oxyde CuO . Le premier apparaît après l'élimination d'un peu d'eau de mouillage et persiste jusque vers 200° . L'autre s'observe entre 500 et 650° environ. Les pertes de poids, mesurées sur les enregistrements et rapportées à une molécule-gramme d'oxyde CuO final, sont en moyenne de 36 g à partir du premier palier et de $20,3\text{ g}$ à partir du second. Ces résultats, insuffisants pour nous permettre de dire que nous avons des composés parfaitement définis, nous conduisent cependant à penser que ces précipités sont des sels basiques de composition à peu près constante. Ils pourraient avoir une formule voisine de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, à la température du premier palier, x étant d'environ $1/2$, et de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ à la température du deuxième palier. Un dosage semi-micro-chimique du sulfate est en assez bon accord avec cette hypothèse.

Les produits secs donnent lieu à 4 bandes d'absorption (fig. 9, n° 4), à $3\,280\text{ cm}^{-1}$ moyenne, à $3\,390\text{ cm}^{-1}$ forte et à $3\,555$ et $3\,580\text{ cm}^{-1}$, assez fortes. Le produit deutéré donne 4 bandes semblables, déplacées à $2\,444$, $2\,516$, $2\,632$ et $2\,647\text{ cm}^{-1}$, les rapports des fréquences étant de $1,34$ à $1,35$.

La double bande à $3\,555\text{--}3\,580\text{ cm}^{-1}$ est vraisemblablement attribuable à des groupements OH assez libres. L'interprétation des deux autres bandes est plus délicate. Elles sont dues à des vibrations de valence de l'atome d'hydrogène, étant donné leur position et leur déplacement par deutération. On pourrait attribuer celle de $3\,280\text{ cm}^{-1}$ à des groupes OH associés et celle de $3\,390\text{ cm}^{-1}$ à de l'eau, mais aussi les faire correspondre au dédoublement de la vibration de valence des groupes OH associés, par couplage dans la maille, ou à des groupements OH présentant deux ponts d'hydrogène différents. Il est difficile dans la région de $3\text{ }\mu$ de distinguer entre groupements OH et eau de cristallisation, cette dernière pouvant donner lieu à des bandes de positions variées par rapport à celle de $3\,390\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'eau liquide ⁽²⁰⁾ ⁽³⁸⁾.

Lorsque ces précipités sont chauffés jusqu'à la température du deuxième palier de la courbe de thermolyse, ils deviennent bruns à

⁽³⁸⁾ O. GLEMSER et E. HARTERT, *Naturwissenschaften*, 1955, **42**, 534.

noirs et leur spectre infra-rouge (fig. 9, n° 5) ne présente plus qu'une bande d'absorption vers $3\,330\text{--}3\,380\text{ cm}^{-1}$, vraisemblablement attribuable à un peu d'eau. Ces produits bruns évoluent par vieillissement et leur spectre infra-rouge est différent suivant leur âge.

Type 4) Produits obtenus par addition d'une base à une solution de chlorure cuivrique. — La courbe thermogravimétrique (fig. 8, n° 4) présente 2 paliers parfois un peu inclinés vers $100/200^\circ$ et 350° et un point d'inflexion vers 490° , avant le palier correspondant à l'oxyde final. Il est difficile de donner la composition de la substance en chacun de ces points remarquables car les pertes de poids pour atteindre l'oxyde CuO ne sont pas constantes. Les ions Cl^- sont souvent chassés en entraînant avec eux des ions Cu^+ et l'on retrouve alors un dépôt vert sur le couvercle du four, après chauffage. Cependant, par rapport au précipité sec, correspondant au premier palier, les pertes de poids mesurées sont pratiquement constantes entre les deux premiers paliers et entre le premier palier et le point d'inflexion et respectivement de 13 p. 100 et 18 p. 100. Les mesures sont variables entre le point d'inflexion et le palier final. Deux dosages nous indiquent que la quantité d'ions chlore retenus par le précipité est d'environ 15 p. 100 en poids. Une formule telle que $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, conviendrait ainsi assez bien au premier palier de la courbe thermogravimétrique, l'eau de constitution de l'hydroxyde étant éliminée jusqu'au 2^e palier et l'eau supplémentaire, eau de cristallisation, jusqu'au point d'inflexion de 490° . On observe ensuite la décomposition du chlorure s'accompagnant d'une perte de substance variable.

Le spectre d'absorption des produits secs (fig. 9, n° 6) présente trois bandes fortes et étroites. Une interprétation assez probable attribuerait la bande de $3\,315\text{ cm}^{-1}$ à des groupements OH associés par pont d'hydrogène et celles de $3\,355$ et $3\,445\text{ cm}^{-1}$ à de l'eau de cristallisation, ces dernières subsistant pour le produit chauffé à 360° . Ces explications s'accordent avec les hypothèses formulées au cours de l'étude thermogravimétrique.

Type 5) Produits obtenus par addition d'une base à une solution de nitrate cuivrique. — La courbe de thermolyse (fig. 8, n° 5) ne présente qu'un palier généralement en pente faible, vers $100/150^\circ$. On obtient l'oxyde CuO à partir de 400° environ. La perte de poids, de l'ordre de 40 g par mole de CuO , correspond à la fois à l'élimination de l'eau de constitution et à la décomposition du nitrate. La formule du sel basique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pour le précipité, serait en accord avec ces mesures.

Le spectre d'absorption infra-rouge (fig. 9, n° 8) du produit sec, présente une bande étroite à $3\,550\text{ cm}^{-1}$ qu'on attribue à des groupements OH assez libres et une bande (ou peut-être deux non séparées) à $3\,430\text{--}3\,470\text{ cm}^{-1}$, due à de l'eau ou à des groupements OH associés.

3^o Étude du spectre infra-rouge entre 300 et 4 000 cm^{-1} pour l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ préparé par les méthodes (E). — Nous observons (fig. 10) les deux bandes de la région de 3 μ dont nous avons parlé précédemment, une double bande, large, vers 1 375-1 460 cm^{-1} , vraisemblablement attribuable à une carbonatation du précipité et six autres bandes aux fréquences plus faibles : 915 cm^{-1} (forte), 685 cm^{-1} (forte), 610, 516 et 477 cm^{-1} (moyennes) et 418 cm^{-1} (forte).

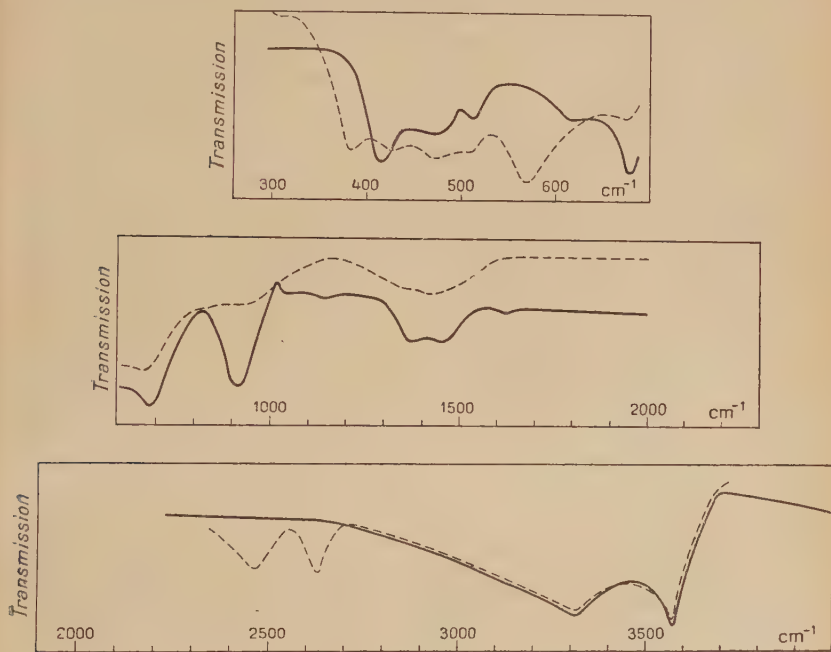


Fig. 10. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— hydroxyde de cuivre ;
 - - - produit partiellement deutéré.

Pour le deutéroxyde, on observe le déplacement des bandes de la région de 3 μ (voir ci-dessus) et l'apparition de deux bandes fortes à 570 et 385 cm^{-1} (ou 430, voir la troisième partie).

La bande de 570 cm^{-1} correspond au déplacement de celle de 685 cm^{-1} (rapport des fréquences 1,2) et celle de 385 ou 430 cm^{-1} vraisemblablement au déplacement de l'absorption de 477 ou 516 cm^{-1} , le rapport des fréquences étant également de l'ordre de 1,2. Les bandes de 685 et 477 ou 516 cm^{-1} sont donc attribuables à des vibrations de déformation de OH, déformation plane δ_{OH} à 685 cm^{-1} et déformation gauche γ_{OH} à

477 ou 516 cm^{-1} . L'observation du spectre, dans la région de $3\text{ }\mu$, a mis en évidence l'existence simultanée de groupements OH associés et de groupements OH libres et nous devons nous attendre à trouver deux valeurs pour δ_{OH} comme pour γ_{OH} . Il semble normal d'attribuer la bande de 685 cm^{-1} à δ_{OH} (libre), celle de 915 cm^{-1} étant due à δ_{OH} (associé). En effet, à l'inverse de ce que l'on remarque pour la vibration de valence, la vibration de déformation doit se trouver à des fréquences d'autant plus élevées que la « liaison hydrogène » est plus forte. Nous n'avons pas observé, pour le corps deutéré, de bande correspondant au déplacement de celle de 915 cm^{-1} , mais l'observation est gênée par l'absorption de la vaseline utilisée pour homogénéiser la cuve et par la bande de 685 cm^{-1} .

En ce qui concerne la vibration de déformation gauche, nous revenons sur la discussion dans la troisième partie.

4° Diagramme de rayons X. — Pour le produit préparé par la méthode de Péligré (³³), on observe des raies assez floues mais en bon accord avec les données de la littérature pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (²⁴).

5° Conclusion. — Suivant les méthodes de préparation utilisées, nous obtenons, par précipitation à l'aide d'un sel cuivrique et d'une base, soit l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, soit des sels basiques plus ou moins définis ayant vraisemblablement une composition voisine de CuX , $3\text{Cu}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$, X représentant SO_4 , $(\text{NO}_3)_2$ ou Cl_2 .

Les groupements OH montrent des associations, par pont d'hydrogène, différentes dans ces divers corps. Pour l'hydroxyde nous avons montré l'existence de deux sortes de groupements OH, correspondant à deux distances différentes des atomes d'oxygène dans les liaisons $\text{O-H}\dots\text{O}$. Pour ce qui est des sels basiques, nous pouvons envisager des ponts d'hydrogène entre groupements OH, mais aussi entre un groupement OH et un atome d'oxygène de l'anion SO_4^{--} ou NO_3^- , ce fait ajouté à la difficulté de choisir entre groupements OH ou eau, dans l'attribution de certaines bandes, rend l'interprétation délicate; toutefois, la variation des spectres, suivant les différents anions retenus par les corps, indique que ceux-ci ne sont pas seulement adsorbés superficiellement par les précipités, mais qu'ils agissent sur la structure même des produits.

La meilleure méthode pour préparer l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ consiste à le précipiter par la potasse dans la liqueur de Schweitzer, mais on obtient des résultats assez satisfaisants en ajoutant une solution cuivrique à de la potasse (en évitant un excès de solution cuivrique qui pourrait conduire au sel basique), ou par précipitation à l'aide d'ammoniaque à partir d'une solution d'acétate de cuivre.

L'étude des spectres d'absorption infra-rouge obtenus avec l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$, nous a permis, grâce à l'utilisation de l'effet iso-

topique, de mettre nettement en évidence, en plus des vibrations de valence, une vibration de déformation δ_{OH} pour laquelle H vibre dans le plan Cu-O-H et une vibration de déformation γ_{OH} dans laquelle H oscille perpendiculairement à ce plan.

CHAPITRE VI

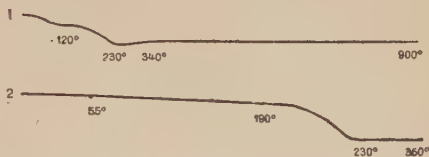
Vanadium (Tétravalent).

Les indications données par la littérature, au sujet de la précipitation de l'oxyde de vanadium (IV) hydraté, peuvent se résumer ainsi :

— a) L'addition d'alcali ou de carbonate à une solution d'un sel de vanadyle, donne un hydroxyde gris-brun, soluble dans un excès de réactif,

Fig. 11. — Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de vanadyle.

- (1) Préparation d'après la méthode de Gain. Chauffage à l'air à la vitesse de 300°/heure.
- (2) Préparation d'après la méthode de Glemser et Schwarzmänn. Chauffage sous azote à la vitesse de 100°/heure jusqu'à 190°, puis de 150°/heure.



— b) Gain ⁽³⁹⁾ et récemment Glemser et Schwarzmänn ⁽⁴⁰⁾ ont précipité l'oxyde hydraté $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ou $VO(OH)_2$) rose, en décomposant le sulfite de vanadyle par ébullition, mais sans établir s'il s'agissait d'un oxyde hydraté ou d'un hydroxyde. Ce produit évolue rapidement en devenant vert olive. Pour certains il s'agit d'un isomère du corps rose, pour d'autres ⁽⁴¹⁾, d'un produit d'oxydation.

Nous avons préparé cet oxyde hydraté, en nous inspirant des méthodes (b) et nous avons chauffé le précipité dans le four de la thermobalance, à l'air dans le premier cas (méthode de Gain) et sous azote dans le second cas (méthode de Glemser et Schwarzmänn), en utilisant la cloche de silice pour étude thermogravimétrique en atmosphère contrôlée ⁽³⁾. Les résultats donnés par Glemser et Schwarzmänn sont en accord avec notre enregistrement (fig. 11).

⁽³⁹⁾ G. GAIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1906, **143**, 823 et 1908, **146**, 403 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1908, **14**, 224.

⁽⁴⁰⁾ O. GLEMSER et E. SCHWARZMANN, *Z. Anorg. Chem.*, 1955, **278**, 249.

⁽⁴¹⁾ PARISI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1926, **56**, 843 et 1927, **57**, 859.

Spectre d'absorption infra-rouge (voir tableau, fig. 16). — Il se présente du même type que celui de l'hydroxyde de cuivre (fig. 10). La bande de 3570 cm^{-1} est attribuable aux groupements OH presque libres, ainsi que peut-être celle de 3530 cm^{-1} s'il y a couplage dans la maille. L'absorption à 3275 cm^{-1} correspond vraisemblablement à des groupements OH associés par pont d'hydrogène. Un léger épaulement vers 3400 cm^{-1} est produit par une trace d'eau de mouillage difficile à éliminer ou réabsorbée durant la confection de la cuve. Aux fréquences plus faibles, on observe une série de bandes, à 950 cm^{-1} (forte), 855 cm^{-1} (moyenne ou faible), 790 cm^{-1} (moyenne), 612 cm^{-1} (moyenne), 538 cm^{-1} (moyenne), 465 cm^{-1} (forte), 402 cm^{-1} (moyenne) et 312 cm^{-1} (faible). Nous avons également enregistré le spectre du chlorure de vanadyle. Il présente une bande d'absorption à 975 cm^{-1} pour le produit en solution et vers 920 cm^{-1} pour le produit sec. Nous n'avons pas pu préparer le deutéroxyde VO(OD)_2 , car la substance se décomposait trop facilement, mais la comparaison des spectres des hydroxydes de vanadyle et de cuivre nous aidera à interpréter nos résultats. La bande de 790 cm^{-1} correspond vraisemblablement à celle observée à 685 cm^{-1} pour l'hydroxyde de cuivre et se trouve attribuée à la vibration de déformation plane des groupements OH libres. Des deux bandes pointées à 855 et 950 cm^{-1} , l'une est due à δ_{OH} (associé) et l'autre s'interprète sans doute comme une vibration du radical VO, par comparaison avec le spectre du chlorure de vanadyle, mais nous ne pouvons pas choisir entre les deux. Mise à part une bande faible vers 310 cm^{-1} le spectre, entre 300 et 650 cm^{-1} , est pratiquement identique à celui de l'hydroxyde de cuivre.

Remarques. — 1) L'absorption observée vers 1620 cm^{-1} est due à une trace d'eau et celle de 1670 cm^{-1} correspond probablement à la combinaison des fréquences de 790 et 855 cm^{-1} ;

— 2) comme l'avait signalé Gain, l'hydroxyde de vanadyle rose, ainsi préparé, évolue avec le temps, en devenant vert olive. Dans la région de $3\text{ }\mu$, les bandes d'absorption diminuent et se confondent en une bande mal définie vers 3370 cm^{-1} . Le spectre est également différent dans les autres régions spectrales où l'on observe une bande à 990 cm^{-1} peut-être due à VO, deux bandes à 1600 et 735 cm^{-1} , semblables à celles données par l'eau liquide et une bande assez faible vers 525 cm^{-1} . Ces résultats nous amènent à supposer une transformation de l'hydroxyde en oxyde hydraté, mais ne nous permettent pas de déduire s'il y a simultanément oxydation du produit.

— 3) En précipitant le vanadium par addition de potasse ou de carbonate de sodium, dans des solutions de chlorure ou de sulfate de vanadyle, nous avons obtenu des produits mal définis, bruns, devenant rapidement verts. Leur spectre d'absorption se montre assez semblable à celui du produit de transformation de l'hydroxyde de vanadyle dont il est question dans la remarque précédente.

Diagramme de rayons X. — On observe seulement quelques raies floues.

Conclusion. — Cette étude nous conduit à adopter la formule $\text{VO}(\text{OH})_2$ pour le précipité rose préparé par décomposition du sulfite de vanadyle, en le considérant comme un hydroxyde et non simplement comme un oxyde hydraté. Sa structure doit se rapprocher de celle de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et ces deux produits présentent la particularité de posséder simultanément deux sortes de groupements OH ayant des « liaisons hydrogène » de forces différentes.

CHAPITRE VII

Aluminium.

On sait que lorsqu'on précipite de l'alumine par addition d'un alcali à une solution d'un sel d'aluminium, on obtient un oxyde hydraté amorphe aux rayons X, considéré généralement comme une association d'oxyde et d'eau et évoluant dans le sens de la cristallisation. Divers auteurs pensent à une évolution du gel précipité vers la böhmite, Al_2O_3 , H_2O ou la bayerite Al_2O_3 , $3\text{H}_2\text{O}$.

Milligan ⁽⁴²⁾ puis Travers et Clause ⁽⁴³⁾ considéraient que le gel d'alumine précipitée est constitué de petits cristaux de böhmite et évolue, dans la solution alcaline, vers le trihydrate.

Blanc ⁽⁴⁴⁾, en comparant ses résultats à ceux donnés par Guichard et Böhm, supposait dans le système eau-alumine l'existence des composés Al_2O_3 à 1, 2 et $3\text{H}_2\text{O}$ suivant les conditions opératoires.

Notre étude a porté sur l'oxyde d'aluminium hydraté précipité :

— a) en faisant barboter un courant d'air chargé d'ammoniac ⁽³⁴⁾ dans une solution de chlorure ou nitrate d'aluminium. On a lavé avec l'eau chaude, l'alcool ou l'eau ammoniacale tiède ;

— b) par hydrolyse d'une solution neutre de nitrate ou de sulfate d'aluminium, à l'aide de nitrite de sodium, à l'ébullition. On a lavé avec l'eau ou l'alcool ;

— c) par addition d'hydroxyde d'hydrazinium au chlorure d'aluminium suivant la méthode de Maljarow ⁽⁴⁵⁾.

⁽⁴²⁾ W. O. MILLIGAN et H. B. WEISER, *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 1081 ; H. B. WEISER, W. O. MILLIGAN et W. R. PURCELL, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1487.

⁽⁴³⁾ A. TRAVERS et F. CLAUSE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 207 et 209.

⁽⁴⁴⁾ L. BLANC, *Ann. Chim.*, 1926, **6**, 182.

⁽⁴⁵⁾ MALJAROW, Voir R. FRESSENIUS et G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, Partie III. Springer, Berlin, 1942, **3**, 157.

— *d*) en faisant barboter du gaz carbonique dans une solution d'aluminate de sodium. On a lavé à l'eau froide.

1° **Étude thermogravimétrique** (fig. 12). — La *courbe I* montre une perte d'eau continue jusqu'à l'oxyde final. Elle correspond aux précipités obtenus sans précautions spéciales et lavés avec l'eau ou l'alcool (type I).

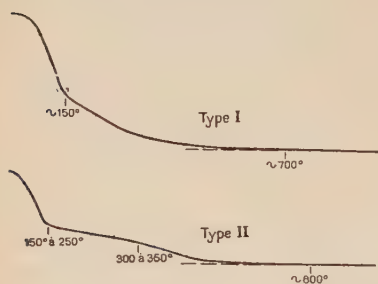


Fig. 12. — Courbes de pyrolyse de l'oxyde d'aluminium hydraté.

Type I. — Cas général.

Type II. — Précipitation par l'hydroxyde d'hydrazinium.

La *courbe II* présente une portion de pente plus faible aux environs de 200° à 300°. Elle est enregistrée pour les produits (type II) préparés par les méthodes (*a*) et (*c*), le précipité étant lavé, dans le cas (*a*), 7 fois par centrifugation avec l'eau ammoniacale tiède. Les calculs faits à l'aide de cette courbe ne peuvent être que très approximatifs puisqu'il n'y a pas de palier horizontal et que les produits retiennent des ions étrangers. Ils semblent cependant indiquer l'existence du composé $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou AlOOH) aux environs de 300°.

Remarque. — Pour les précipitations effectuées avec le sulfate d'aluminium, on n'obtient pas de palier correspondant à Al_2O_3 à cause de la présence de sulfate, adsorbé ou formant des sels basiques, encore en cours de décomposition à 900°.

2° **Spectrographie d'absorption infra-rouge.** — La figure 13 reproduit le spectre de l'alumine hydratée précipitée par la méthode (*c*) et chauffée vers 200° à 300°. Les autres produits du type II donnent un spectre assez semblable. Cependant la bande de $3\,305\text{ cm}^{-1}$ est parfois déplacée vers $3\,370\text{ cm}^{-1}$ et la bande de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ est plus faible de même que celles de 367 et 630 cm^{-1} .

Les corps du type I donnent lieu, dans la région de $3\text{ }\mu$, à une large

Fig. 13. — Spectres d'absorption infra-rouge de l'oxyde d'aluminium hydraté précipité par l'hydroxyde d'hydrazinium.

Fig. 14. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— böhmite ;

---- produit partiellement deutéré.

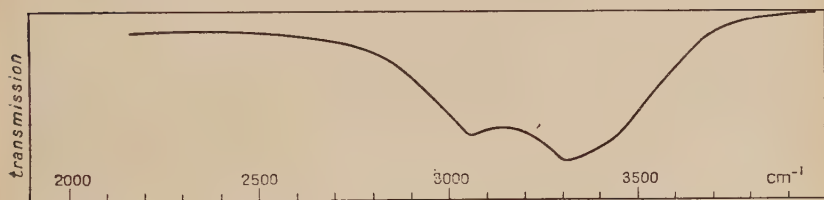
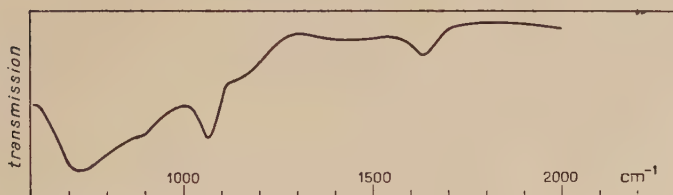
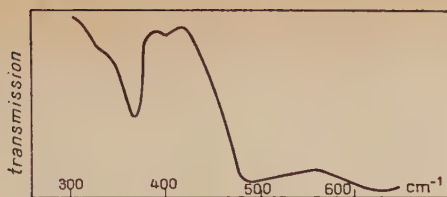


Fig. 13.

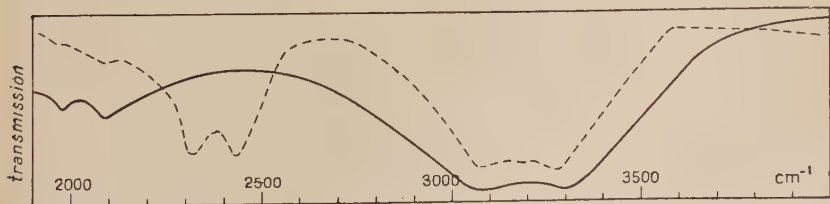
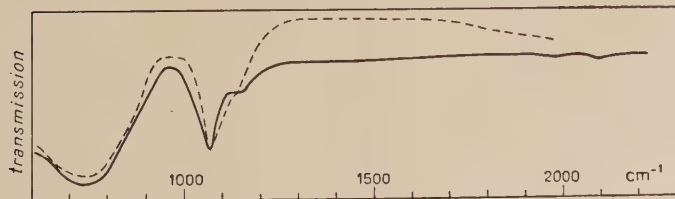
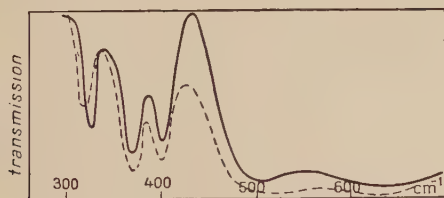


Fig. 14.

bande d'absorption à $3\,425\text{ cm}^{-1}$, accompagnée parfois d'un léger épaulement vers $3\,100\text{ cm}^{-1}$. On observe encore la bande de $1\,630\text{ cm}^{-1}$ mais celle de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ est très affaiblie ou même inexistante. Sur certains spectres on remarque quelques autres bandes, peut être attribuables à des impuretés ou à la formation d'autres composés. Nous n'avons pas enregistré le spectre entre 300 et 600 cm^{-1} pour ces produits.

3° Diagrammes de rayons X. — Nous avons étudié trois précipités. Bien que les produits soient très mal cristallisés, on peut identifier quelques raies floues, avec celles données par la böhmite, pour les aluminés du type II, en particulier pour la préparation (c). Le corps obtenu à l'aide de sulfate d'aluminium et de nitrite de sodium donne un diagramme beaucoup moins comparable.

4° Discussion. — Les spectres d'absorption de la böhmite (fig. 14) et de l'alumine hydratée précipitée par la méthode (c) sont très voisins. On notera seulement les différences suivantes : d'une part, la bande de $1\,635\text{ cm}^{-1}$ est inexistante pour la böhmite et d'autre part, la bande pointée vers $3\,070\text{ cm}^{-1}$ se trouve plus intense dans le cas de la böhmite et le spectre de cette dernière présente en plus deux bandes faibles à $1\,970$ et $2\,085\text{ cm}^{-1}$ et deux bandes fortes à 325 et 400 cm^{-1} , où l'on observe seulement des épaulements pour l'alumine hydratée précipitée. Pour les autres bandes, les petites différences, dans la mesure des nombres d'ondes, sont négligeables, les bandes étant assez larges et ne pouvant être pointées avec exactitude. Comme l'a déjà indiqué Frederickson⁽⁴⁶⁾ pour la böhmite, les bandes de $3\,085$ - $3\,290\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables aux vibrations de valence O-H et celles de $1\,065$ - $1\,140\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations de déformation plane. Ces dernières sont caractéristiques de la böhmite⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾.

Un chauffage thermogravimétrique de la böhmite (fig. 17) nous a montré que ce produit se décompose vers 350° .

L'enregistrement présente un palier horizontal entre 250° et 350° .

La comparaison des courbes de pyrolyse et des spectres d'absorption infra-rouge des deux produits nous conduit donc à admettre une structure voisine de la böhmite pour l'alumine hydratée (c). Ce résultat est également en accord avec les données des diagrammes de rayons X.

Les précipités sont gélatineux et retiennent de l'eau difficile à éliminer. L'existence de la bande de $1\,635\text{ cm}^{-1}$, attribuable à de l'eau et le fait que les courbes thermogravimétriques ne présentent pas un palier horizontal, mais seulement une portion de courbe en pente plus faible au voisinage de 300° , peuvent s'expliquer par la présence de cette

⁽⁴⁶⁾ L. D. FREDERICKSON, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 1883.

⁽⁴⁷⁾ L. ORSINI et M. PETITJEAN, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, 326.

humidité ou d'une faible proportion d'oxyde hydraté non défini, au sein du précipité.

Le réseau cristallin de l'alumine hydratée préparée par la méthode (c) est certainement plus imparfait que celui de la böhmite, comme l'indiquent les dissemblances entre les résultats de leur étude. Nous pensons que les bandes de 325 et 400 cm^{-1} , qui ne s'observent nettement que pour la böhmite bien cristallisée, pourraient ainsi être attribuées à des oscillations « externes », c'est-à-dire aux oscillations caractéristiques du motif cristallin. Quant aux bandes voisines de 370, 500, 630 et 730 cm^{-1} , nos résultats sont insuffisants pour nous permettre de distinguer les vibrations de déformation gauche de OH et les vibrations du réseau ou de la chaîne.

Les précipités du type 1 ne seraient que des oxydes hydratés sans composition définie, contenant parfois un peu de böhmite comme semble l'indiquer la faible bande de 1 065 cm^{-1} enregistrée quelquefois.

5° Conclusion. — Les précipités obtenus, en ajoutant une base à un sel d'aluminium, ont donc des compositions et structures variables intermédiaires entre un oxyde hydraté non défini et la böhmite AlOOH cristallisée, cette composition dépendant des conditions de préparation et de lavage du précipité. Le produit le plus voisin de la böhmite a été préparé par hydrolyse d'une solution de chlorure d'aluminium à l'aide d'hydroxyde d'hydrazinium, selon la méthode de Maljarow ⁽⁴⁵⁾.

CHAPITRE VIII

Chrome (trivalent).

1° Méthodes de préparation. — Nous avons étudié l'oxyde de chrome hydraté précipité :

— *a*) par passage d'ammoniac gazeux ⁽³⁴⁾ dans une solution chromique (sulfate violet, alun, chlorure vert) ;

— *b*) par addition d'ammoniaque à une solution d'acétate de chrome, à ébullition ;

— *c*) par addition d'une solution de chlorure de chrome III (à 1 p. 100⁺ en Cr) à de l'ammoniaque assez concentrée, en portant ensuite à ébullition, pour chasser l'excès d'ammoniac ;

— *d*) par hydrolyse du chlorure ou du sulfate de chrome, à l'aide de cyanate de potassium, en présence de chlorure d'ammonium ⁽⁴⁸⁾.

⁽³⁴⁾ R. RIPAN, *Bul. Soc. Stiinte Cluj*, 1928, 4, 57.

Dans la méthode *a*), les précipités sont lavés avec une solution de nitrate d'ammonium et dans les autres méthodes avec de l'eau. Il reste toujours des ions retenus par les précipités.

2° Étude thermogravimétrique. — On ne peut mettre en évidence de composé défini en dehors du produit d'oxydation CrO_2 , légèrement hydraté, déjà signalé par d'autres auteurs ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Les précipités gris-vert d'oxyde de chrome hydraté, séchés aux environs de 120° , donnent lieu au spectre d'absorption reporté (fig. 15). La bande, forte et large,

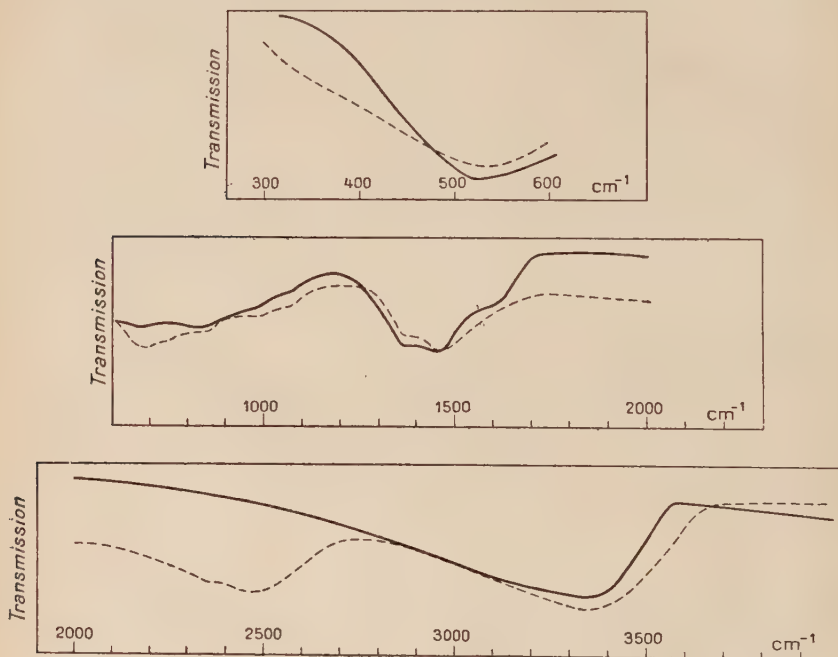


Fig. 15. — Spectres d'absorption infra-rouge.

— oxyde de chrome hydraté :
 ---- produit partiellement deutéré.

à 3350 cm^{-1} se déplace à 2480 cm^{-1} pour le produit deutéré (rapport 1,35). Elle est encore observée pour l'oxyde CrO_2 légèrement hydraté résultant du chauffage du précipité à 370° et on doit vraisemblablement l'attribuer à de l'eau. Elle se présente très voisine de celle due à l'eau liquide, notée à 3390 cm^{-1} , avec un épaulement vers

⁽⁴⁹⁾ W. MANCHOT et R. KRAUS, *Ber.*, 1906, **3**, 3512.

⁽⁵⁰⁾ M. DOMINE-BERGES, *Ann. Chim.*, 1950, **5**, 106.

3 230 cm^{-1} , épaulement qu'on remarque parfois, sur les spectres de l'oxyde de chrome hydraté, vers 3 200 cm^{-1} (à 2 340 cm^{-1} pour le corps deutéré). Nous retrouvons la vibration de déformation de l'eau vers 1 620 cm^{-1} . L'absorption de la région de 1 400 cm^{-1} est sans doute due à une légère carbonatation du précipité. On observe une absorption assez mal définie vers les plus basses fréquences (au-delà de 1 000 cm^{-1}). Nous ne pouvons rien dire sur la bande forte et large de 520 cm^{-1} . On peut l'attribuer à la rotation gênée de l'eau mais aussi, peut-être, à une bande de l'oxyde et l'étude du produit deutéré ne nous a pas donné de résultats assez nets, dans cette région, pour nous permettre de trancher la question.

Mis à part la région de 3 μ , le spectre reste pratiquement sans changement lorsqu'on passe de l'oxyde hydraté à l'oxyde deutéré.

Remarque. — Pour les produits précipités à l'aide d'ammoniac gazeux ou en solution, on observe, de plus, une bande à 1 560 cm^{-1} , qu'on pense devoir attribuer à des ions ammonium retenus par le corps, peut être sous forme de composés aminés.

4° Diagramme de rayons X. — Le produit précipité est amorphe aux rayons X.

5° Conclusion. — Malgré l'existence du point d'inflexion, au voisinage de 130°, sur les courbes de pyrolyse, l'étude thermogravimétrique ne nous a pas permis de mettre en évidence un composé défini autre que le produit CrO_2 et bien que les données des spectres infra-rouges ne nous permettent pas d'exclure avec certitude l'existence de groupements OH, il semble que les précipités soient des composés avec un degré d'hydratation mal défini $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE IX

Zirconium.

On connaît peu de choses sur l'oxyde de zirconium hydraté, et si divers auteurs mentionnent les corps $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ anhydre ou hydraté avec 2 H_2O , aucun hydrate défini n'a été mis en évidence par les études magnétiques et röntgénographiques.

1° Méthodes de préparation. — Nous avons précipité l'oxyde de zirconium hydraté :

— a) par l'aniline, à chaud, dans une solution de nitrate ou d'oxy-chlorure de zirconium (⁵¹). Le précipité a été lavé abondamment avec l'alcool ;

(⁵¹) A. McM. JEFFERSON, J. Amer. Chem. Soc., 1902, 24, 540.

— *b*) par action d'ammoniaque concentrée, à ébullition, sur une solution d'oxychlorure de zirconium ;

— *c*) à l'aide de cyanate de potassium, en présence de chlorure d'ammonium, en utilisant une solution d'oxychlorure de zirconium et en opérant à ébullition (48). Les précipités (*b*) et (*c*) ont été lavés avec l'eau chaude.

Les oxydes hydratés ainsi préparés retiennent généralement des ions étrangers. Cependant le produit donné par la méthode (*c*) contient seulement des traces négligeables d'ions Cl^- .

2° Étude thermogravimétrique. — Les courbes de pyrolyse ne présentent pas de palier mettant en évidence un composé défini. Cependant on note un point d'inflexion, vers 150° , qui correspond à peu près à l'oxyde monohydraté.

Dans un cas, pour un corps précipité à l'aide d'aniline et de nitrate de zirconium, la courbe de pyrolyse présente un palier horizontal vers 400° , en bon accord avec la formule $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mais ce résultat n'a pas été reproductible.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge (voir tableau fig. 16).

— L'enregistrement obtenu pour les produits séchés vers $100^\circ/200^\circ$ est du même type que celui donné par l'oxyde de chrome hydraté (fig. 15). Nous attribuons à de l'eau les bandes de $3\,355$ et $1\,625\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière est parfois très faible. La bande de $3\,355\text{ cm}^{-1}$ se déplace à $2\,480\text{ cm}^{-1}$ pour le produit deutéré. Dans les autres régions spectrales, les résultats ne sont pas nets et ne nous permettent aucune conclusion.

Dans le cas, signalé ci-dessus, où la courbe de pyrolyse indique un petit palier vers 400° , le produit correspondant, chauffé à cette température, donne lieu à une bande vers $3\,440\text{ cm}^{-1}$ (au lieu de $3\,355$) et il en apparaît une autre à $1\,215\text{ cm}^{-1}$.

4° Conclusion. — Nous n'avons pas pu mettre en évidence de composé défini pour l'oxyde de zirconium hydraté. Il est possible qu'un tel composé existe, d'après l'un de nos résultats, mais dans des conditions de préparation bien particulières que nous ne pouvons pas déterminer, ce composé n'ayant pu être reproduit.

CHAPITRE X

Thorium.

Bien que certains auteurs aient parlé du corps $\text{Th}(\text{OH})_4$ (ou $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), on admet généralement qu'il n'y a pas de composé défini pour l'oxyde de thorium hydraté.

1° Méthodes de précipitation de l'oxyde de thorium hydraté :

— *a*) à partir du nitrate de thorium : à l'aide d'ammoniac gazeux à froid ⁽³⁴⁾ ; par addition d'ammoniaque ou de soude normale à la solution saline en opérant au bain-marie ; par addition de nitrite de sodium, à 6 p. 100, à l'ébullition, dans la solution neutre ; à l'aide d'aniline ⁽⁵²⁾. Les lavages ont été effectués avec de l'eau ou un électrolyte et dans le cas de la précipitation par l'aniline, avec de l'alcool ou un mélange eau-aniline ;

— *b*) à partir du chlorure et du sulfate de thorium, par addition de soude N, à la température du bain-marie ;

— *c*) à l'aide de potasse 2N, en ajoutant une solution de chlorure de thorium à l'alcali, à la température du bain-marie. Après lavages par décantation avec l'eau chaude, ce produit ne retient que des traces d'ions Cl^- et K^+ . La précipitation est incomplète.

2° Étude thermogravimétrique. — Les courbes ne mettent pas en évidence de composé défini correspondant à un palier horizontal. Un point d'inflexion vers 150° pourrait s'accorder à peu près avec la composition $\text{ThO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

3° Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Les produits blancs, séchés vers $100^\circ/150^\circ$ donnent lieu au spectre d'absorption infra-rouge dont les bandes sont indiquées (fig. 16). Nous pensons pouvoir attribuer les bandes de $1\,510$, $1\,370$ et 840 cm^{-1} à une carbonatation partielle des précipités vérifiée chimiquement. Les bandes de $3\,380$ (avec l'épaule de $3\,220\text{ cm}^{-1}$) et $1\,625\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de l'eau et semblables à celles de l'eau liquide. On observe une petite bande à $1\,065\text{ cm}^{-1}$ et une absorption mal définie vers 950 cm^{-1} .

Pour les précipitations effectuées avec le nitrate ou le sulfate de thorium, on observe, de plus, une bande forte à $1\,110\text{ cm}^{-1}$ et celle de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ devient plus incertaine.

Le spectre a également été enregistré entre 300 et 600 cm^{-1} pour le produit préparé à l'aide de soude et de chlorure de thorium. On note seulement un épaulement vers 515 cm^{-1} .

L'interprétation des bandes de $1\,065$ et $1\,110\text{ cm}^{-1}$ se montre délicate. Celle de $1\,110\text{ cm}^{-1}$ est peut-être due à une impureté, mais celle de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ se trouve enregistrée en particulier pour le produit pratiquement pur (préparation *c*) et de toute façon ni les chlorures, ni la potasse, utilisés, ne doivent donner de bandes à cet endroit.

4° Diagramme de rayons X. — L'oxyde de thorium hydraté est amorphe aux rayons X.

⁽⁵²⁾ A. KOLB, Voir W. FRESENIUS et G. JANDER, *Handbuch der analytischen Chemie*, Partie III. Springer, Berlin, 1950, 4 b, 433.

5° **Conclusion.** — Les bandes de $1\,065$ et $1\,110\text{ cm}^{-1}$ mises à part, l'allure générale du spectre et les résultats de l'étude thermogravimétrique nous conduisent à admettre que les substances étudiées ici sont des oxydes à degré d'hydratation mal défini. L'existence de la bande de $1\,065\text{ cm}^{-1}$ laisse supposer la présence d'un composé mieux organisé au sein de cet *oxyde hydraté*, de même que nous avons montré, chapitre VII, la présence d'un peu de böhmite dans certains précipités d'alumine hydratée. Cependant, cette hypothèse mérite des réserves.

TROISIÈME PARTIE

COMPARAISON ET ANALOGIES DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE ENREGISTRÉS

Dans ce chapitre, nous allons résumer les résultats obtenus, en spectrographie infra-rouge, pour les oxydes hydratés étudiés. Nous comparerons entre eux ces différents corps et grâce à certaines analogies et remarques nous essaierons d'interpréter plus complètement les spectres.

Les produits étudiés peuvent être groupés en quatre types :

1) Hydroxydes présentant des groupements OH libres ou à liaison par pont d'hydrogène extrêmement faible : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($\nu_{\text{OH}} = 3\,600$ à $3\,700\text{ cm}^{-1}$).

2) Hydroxydes possédant à la fois des groupements OH à faible « liaison hydrogène » et des groupements OH plus fortement associés ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{VO}(\text{OH})_2$).

3) L'alumine hydratée, de structure voisine de la böhmite, présentant seulement des groupements OH associés.

4) Oxydes à hydratation mal définie : oxyde de chrome III, de zirconium et de thorium, hydratés.

Nous ne reviendrons pas sur l'étude des vibrations de valence.

Dans les chapitres précédents, nous avons pu mettre en évidence, d'une manière sûre, certaines vibrations de déformation O-H. *Pour l'hydroxyde de calcium* : à 650 cm^{-1} (se retrouvant à 540 cm^{-1} pour le deutéroxyde) ; à 370 cm^{-1} (disparaissant pratiquement pour le deutéroxyde, la bande correspondante de OD n'étant pas visible). *Pour l'hydroxyde de cuivre* : à 685 cm^{-1} (se retrouvant à 570 cm^{-1} pour le produit partiellement deutéré) ; à 477 ou 516 cm^{-1} (se déplaçant à 385 ou 430 cm^{-1} pour le produit partiellement deutéré). Pour les autres hydroxydes considérés, nous observons également des bandes dans ces régions spectrales, mais l'étude des produits deutérés ne nous permet pas

de remarquer le déplacement des bandes, la deutération n'étant que partielle et l'observation gênée par les autres absorptions.

Vibrations de déformation plane (voir tableau récapitulatif (fig. 16)). — Nous attribuons à des vibrations δ_{OH} de déformation plane de O-H libre, ou faiblement associé, les bandes observées à 650 cm^{-1} pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 685 cm^{-1} pour $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Par analogie, nous pensons

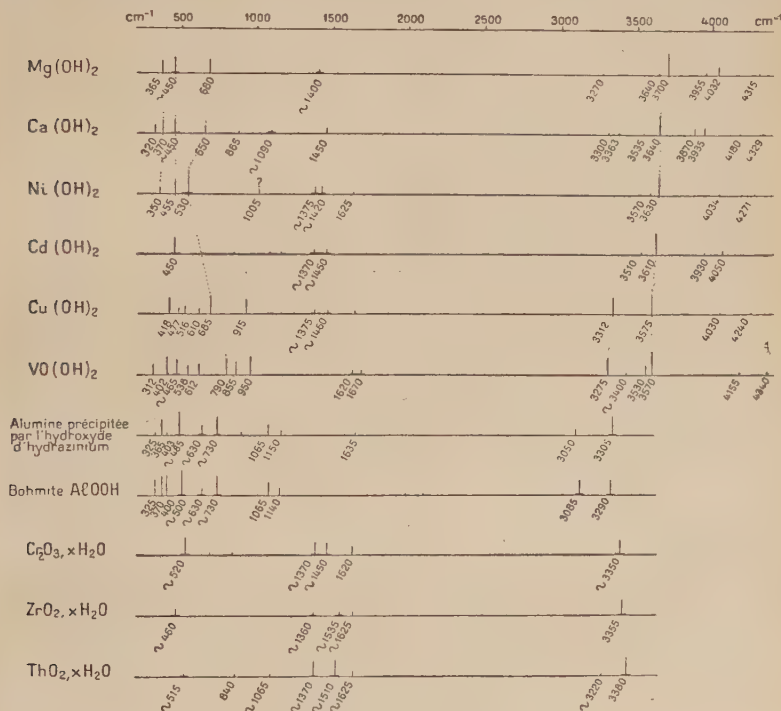


Fig. 16. — Tableau récapitulatif.

pouvoir attribuer également à de telles vibrations les bandes pointées à 680 cm^{-1} pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 530 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 790 cm^{-1} pour $\text{VO}(\text{OH})_2$. Nous ne remarquons pas de bande correspondante pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Notons ici que Hartert et Glemser (17) ont établi pour un certain nombre de sels basiques et hydroxydes à groupements OH associés, une formule empirique : $r_{OH} = 8,9 \cdot 10^{-4} (4720 - \delta - 0,7\nu)$, dans laquelle « r_{OH} » représente le rayon de l'hydroxyde par rapport au cation. En utilisant les valeurs de r_{OH} données par Bernal et Megaw (10) et les fréquences ν_{OH} observées au cours de notre travail, nous calcu-

lons les valeurs de δ_{OH} suivantes : 568 cm^{-1} pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 622 cm^{-1} pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 662 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 675 cm^{-1} pour $\text{Cd}(\text{OH})_2$. L'accord existe sur l'ordre de grandeur des fréquences observées et calculées.

On remarque que l'oscillation δ_{OH} se trouve à des fréquences particulièrement basses pour ces produits, car ils possèdent des groupements OH pratiquement libres.

Vibrations de déformation gauche. — D'après ce que nous avons dit en première partie sur la structure des hydroxydes de magnésium, calcium, nickel et cadmium, seule la vibration γ_{OH} antisymétrique par rapport au centre est active en infra-rouge. Une seule des deux bandes, notées vers 360 et 450 cm^{-1} peut donc lui être attribuée. D'après ce que nous avons signalé au début de ce chapitre, la bande observée à 370 cm^{-1} pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ doit correspondre à une vibration du groupement OH, donc à γ_{OH} . Busing et Lévy ⁽⁶⁾ ont calculé le nombre d'onde d'un mouvement de libration de OH en supposant l'oscillateur harmonique et trouvent la valeur de 350 cm^{-1} .

Nous remarquons quelques bandes assez faibles dans la région $4\,000$ – $4\,500 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 16). Elles doivent être dues à des fréquences de combinaison engageant des vibrations de faible fréquence. Mara et Sutherland ⁽⁵³⁾, étudiant les hydroxydes naturels de magnésium et de calcium, notèrent un grand nombre de bandes dans la région $3\,000$ – $5\,000 \text{ cm}^{-1}$. Ils pensent qu'elles sont attribuables à des combinaisons de la vibration de valence avec des modes de déformation de OH, de basse fréquence, bien qu'il leur soit encore très difficile d'expliquer complètement la structure fine. Nous n'observons pas autant de bandes que ces auteurs, mais seulement les plus intenses.

Ainsi, pour l'hydroxyde de calcium nous remarquons des bandes à $3\,870$, $3\,935$ et $4\,180 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences de combinaison, actives en infra-rouge, sont celles résultant de l'interaction d'une vibration symétrique par rapport au centre, avec une vibration antisymétrique et les fondamentales inactives peuvent ainsi entrer dans des combinaisons actives. Représentons par les indices (*s*) et (*a*) respectivement les vibrations symétriques et antisymétriques. Compte tenu de l'anharmonicité et de la faible précision des pointés dans cette région, on peut attribuer les bandes de $3\,870$ et $3\,935 \text{ cm}^{-1}$ aux vibrations couplées correspondant aux combinaisons $\nu_{\text{OH}}(s) + \gamma_{\text{OH}}(a)$ et $\nu_{\text{OH}}(a) + \gamma_{\text{OH}}(s)$ et la bande de $4\,180 \text{ cm}^{-1}$ à $\nu_{\text{OH}}(s \text{ ou } a) + \delta_{\text{OH}}(a \text{ ou } s)$ avec $\nu_{\text{OH}}(a) = 3\,640 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}}(a) = 650 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma_{\text{OH}}(a) = 370 \text{ cm}^{-1}$, les vibrations symétriques ayant des valeurs voisines. Rappelons aussi l'observation des petites bandes de $3\,300$ – $3\,360 \text{ cm}^{-1}$ environ que l'on peut attribuer aux vibrations couplées $\nu_{\text{OH}}(s) - \gamma_{\text{OH}}(a)$ et $\nu_{\text{OH}}(a) - \gamma_{\text{OH}}(s)$.

⁽⁵³⁾ R. T. MARA et G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, 43, 1100 et 1956, 46, 464.

Remarquons également que la bande de 450 cm^{-1} est large, ce qui n'est pas l'allure habituelle des bandes dues aux groupements OH libres.

Ces diverses considérations semblent donc confirmer l'attribution de la bande de 370 cm^{-1} à la vibration γ_{OH} , pour l'hydroxyde de calcium, la bande de 450 cm^{-1} étant due dans ce cas aux vibrations engageant l'atome métallique.

Par analogie nous supposerons une interprétation semblable pour l'hydroxyde de magnésium, en attribuant la bande de 365 cm^{-1} à γ_{OH} et celle de 450 cm^{-1} , large, aux vibrations de la chaîne ou du réseau. L'observation des bandes de combinaison est en bon accord avec cette hypothèse, les bandes de 3955 et 4030 cm^{-1} pouvant correspondre aux combinaisons de ν_{OH} et γ_{OH} et celle de 4315 cm^{-1} à $\nu_{\text{OH}}(s \text{ ou } a) + \delta_{\text{OH}}(a \text{ ou } s)$, avec $\nu_{\text{OH}}(a) = 3700\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{OH}}(a) = 680\text{ cm}^{-1}$ et $\gamma_{\text{OH}}(a) = 365\text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons aussi attribuer la bande de 3270 cm^{-1} à une vibration de combinaison de ν_{OH} avec une oscillation de basse fréquence, mais il n'est pas possible de choisir entre les bandes de 365 et 450 cm^{-1} .

L'hydroxyde de cadmium donne lieu, à 450 cm^{-1} , à une bande large, d'allure semblable à celles observées pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Elle doit être due aussi aux vibrations engageant l'atome métallique. Nous n'avons pas pu mettre en évidence les vibrations γ_{OH} et δ_{OH} pour ce produit. Peut-être ce composé a-t-il un caractère plus parfaitement ionique que les précédents, ce qui conduirait à considérer le groupement OH isolé et ne possédant qu'une vibration propre ν_{OH} , comme une molécule diatomique, mises à part les oscillations du réseau. Un mouvement de libration de l'ion OH^- devrait exister mais la bande correspondante peut se trouver hors du champ de nos mesures.

En ce qui concerne l'hydroxyde de nickel, pour continuer l'analogie, on attribue la bande de 350 cm^{-1} à γ_{OH} , d'autant qu'elle paraît beaucoup moins intense pour le deutéroxyde. La bande de 455 cm^{-1} est alors due aux vibrations engageant l'atome métallique.

Remarque. — Bien que la bande de 450 cm^{-1} soit large en général et difficile à pointer avec exactitude, elle semble se déplacer légèrement vers les plus basses fréquences pour $\text{Ni}(\text{OD})_2$ et $\text{Ca}(\text{OD})_2$. Ce déplacement peut s'expliquer, soit par suite d'une légère influence de la variation de masse de OH, soit peut-être par suite d'un couplage des vibrations notées vers 360 et 450 cm^{-1} , ce couplage n'existant plus pour le produit deutéré. En réalité, puisque la substance n'est que partiellement deutérée, l'absorption observée doit correspondre à la superposition de deux bandes qui ne sont pas séparées à cause de leur largeur.

Il convient de rappeler ici la remarque faite dans la première partie sur les réseaux ioniques et homopolaires. L'observation sûre d'une

bande δ_{OH} , au moins pour plusieurs hydroxydes, nous amène à penser que ces produits présentent une certaine proportion de caractère homopolaire. Les bandes voisines de 360 et 450 cm^{-1} s'identifieront respectivement avec des vibrations de déformation gauche de OH et des vibrations de la chaîne si l'on considère surtout le caractère homopolaire, elles devront plutôt être interprétées comme dues aux « libérations » de l'ion OH^- et à des oscillations du réseau si l'on envisage plutôt le caractère ionique. Mais dans ce dernier cas, il devient difficile d'expliquer la bande de la région de 600 cm^{-1} .

Dans le domaine spectral 400-620 cm^{-1} , l'hydroxyde de cuivre présente quatre bandes. Nous ne connaissons pas sa structure cristalline. La comparaison de son spectre d'absorption, dans les autres régions, avec ceux des hydroxydes précédents, nous incite à attribuer la bande de 418 cm^{-1} à la vibration γ de OH libre, la bande de 477 ou 516 cm^{-1} , déplacée par deutération, correspondant alors aux groupements OH associés. Cependant, la bande de 418 cm^{-1} est remplacée par deux bandes à 385 et 430 cm^{-1} pour le produit deutéré. L'une doit correspondre à un léger déplacement de la bande de 418 cm^{-1} et l'autre à une vibration γ_{OD} . Il faudrait alors attribuer la bande de 418 cm^{-1} à une vibration de la chaîne, ou du réseau, et son déplacement à un effet de couplage avec γ_{OD} . Dans ce cas une des deux bandes de 477 et 516 cm^{-1} serait plutôt attribuable à $\gamma_{\text{OH-libre}}$, l'autre étant due aux oscillations engageant l'atome métallique. La fréquence $\gamma_{\text{OH-associé}}$ correspondrait probablement à la bande de 610 cm^{-1} et la bande $\gamma_{\text{OD-associé}}$ se confondrait avec celle de 515 cm^{-1} . Une difficulté subsiste cependant : l'échange isotopique n'étant pas total, la bande de 418 cm^{-1} ne devrait pas disparaître complètement. Mais si l'incertitude persiste pour l'attribution des bandes, on peut tout de même affirmer l'existence de la vibration γ_{OD} comme l'indique la bande supplémentaire pour le composé deutéré.

L'hydroxyde $\text{VO}(\text{OH})_2$ a vraisemblablement une structure du même type que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ comme l'indique l'analogie des spectres. Les bandes supplémentaires peuvent provenir de la présence du radical VO.

Faible bande de la région 3 500-3 650 cm^{-1} . — Nous observons sur certains spectres, à côté de la bande ν_{OH} , des pointements pour la plupart des hydroxydes étudiés (fig. 16). La précision est faible pour ces petites bandes et bien qu'elles semblent se déplacer dans le rapport 1,35 par deutération, nous ne pouvons pas indiquer d'une manière sûre si elles sont dues à des vibrations de OH (fondamentale ou combinaison), ou à des vibrations de combinaison avec une oscillation n de l'ordre de 100 cm^{-1} : $\nu_{\text{OH}} - n$ et $\nu_{\text{OD}} - n$. Nous donnons donc les trois hypothèses envisagées :

- 1) combinaison de ν_{OH} avec une oscillation du réseau,
- 2) combinaison de ν_{OH} avec la vibration de la liaison par pont

d'hydrogène. En effet Hofacker ⁽⁵⁴⁾ a calculé l'énergie de la liaison $\text{OH} \cdots \text{OH}$ pour un certain nombre de corps et donne des valeurs de l'ordre de 3000 calories par mole pour les hydroxydes de magnésium, calcium, nickel et cadmium. Nous verrons dans la quatrième partie que

l'énergie de liaison est : $D_e = \frac{\omega}{4x} hc \frac{N}{J}$.

Si nous supposons pour la constante d'anharmonicité x , une valeur d'environ 0,02 ou 0,03, nous trouvons le nombre d'ondes ω d'une telle vibration aux environs de 100 cm^{-1} , les calculs ne donnent naturellement qu'un ordre de grandeur.

Il semble qu'en URSS on se soit préoccupé de cette question et que de telles vibrations du pont d'hydrogène aient été mises en évidence par effet Raman, mais nous ne possédons pas de référence sur la question.

— 3) On peut aussi supposer que la symétrie donnée pour les hydroxydes de Mg, Ca, Ni et Cd (première partie) ne soit qu'approchée et que la vibration de valence symétrique par rapport au centre ne soit pas absolument inactive, on remarquerait alors deux bandes pour ν_{OH} par suite du couplage dans la maille, l'une étant naturellement beaucoup moins intense que l'autre.

L'apparence d'un déplacement par deutération, dans le rapport 1,35, semble en faveur de la troisième hypothèse, mais l'observation pour l'hydroxyde de calcium de deux petites bandes semblables et à peu près symétriques par rapport à ν_{OD} confirmerait plutôt l'une des deux premières interprétations, par l'attribution de ces faibles absorptions à $\nu_{\text{OD}} - n$ et $\nu_{\text{OD}} + n$ pour $\text{Ca}(\text{OD})_2$.

Oxydes hydratés de chrome III, zirconium et thorium. — Mise à part l'absorption de $1\,400$ – $1\,500 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la carbonatation, leurs spectres présentent tous une bande large vers $3\,350$ – $3\,380 \text{ cm}^{-1}$, une bande à $1\,620 \text{ cm}^{-1}$ et une absorption mal définie vers 500 cm^{-1} . Le spectre de l'eau liquide est analogue dans les régions de $3\,000$ et $1\,600 \text{ cm}^{-1}$. En ce qui concerne la rotation gênée, Cartwright ^(54 bis) l'a attribuée, pour l'eau liquide, à une absorption mesurée vers 500 cm^{-1} , mais cette hypothèse a été discutée et il a été plus récemment observé une bande à une fréquence un peu supérieure correspondant à cette vibration. Nous pensons donc que les produits considérés ici ne contiennent que de l'eau, à l'exclusion de groupements OH, d'une part à cause de l'analogie avec le spectre de l'eau liquide et, d'autre part, parce que s'ils possédaient des groupements OH associés, on s'attendrait à trouver les bandes de déformation δ_{OH} , dans la région de 900 cm^{-1} . On se trouve donc vraisemblablement en présence d'eau d'imbibition.

⁽⁵⁴⁾ L. HOFACKER, Voir O. GLEMSER et E. HARTERT ⁽¹¹⁾.

^(54 bis) C. H. CARTWRIGHT, *Phys. Rev.*, 1936, 49, 470.

QUATRIÈME PARTIE

CALCUL DE QUELQUES CONSTANTES

POUR LES HYDROXYDES DE MAGNÉSIUM, CADMIUM, CUIVRE ET VANADYLE

D'après les remarques faites au chapitre précédent, les premières harmoniques des vibrations de valence, symétrique et antisymétrique de OH, sont inactives en infra-rouge, pour les hydroxydes du type $Mg(OH)_2$. Cependant nous devons pouvoir observer la vibration de combinaison $\nu(s) + \nu(a)$ qui doit avoir une valeur voisine des harmoniques $2\nu(s)$ ou $2\nu(a)$, ces deux fréquences étant vraisemblablement proches. Nous avons effectivement pu mettre en évidence une telle vibration. Nous l'appellerons simplement harmonique de la vibration de valence ν_{OH} , étant entendu que nous obtiendrons seulement les valeurs approchées des constantes calculées en utilisant cette fréquence. Ne connaissant pas la structure cristalline de $Cu(OH)_2$ et $VO(OH)_2$, nous ignorons si la même réserve doit être faite pour ces produits.

Les spectres ont été enregistrés, dans la région de 7000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectrographe à réseau (560 traits par millimètre) et à miroirs, du type Pfund. Nous n'avons pas observé l'harmonique de la vibration ν des groupements OH associés.

La connaissance du nombre d'ondes du premier harmonique nous permet de calculer le nombre d'ondes de la vibration fondamentale sans anharmonicité ω et la constante d'anharmonicité x , à l'aide des formules classiques sur l'énergie de vibration ⁽⁵⁵⁾ qui conduisent aux relations :

$$\nu_1 = \frac{E(\nu=1)}{hc} - \frac{E(\nu=0)}{hc} = \omega - 2\omega x \quad \text{et} \quad \nu_2 = \frac{E(\nu=2)}{hc} - \frac{E(\nu=0)}{hc} = 2\omega - 6\omega x$$

h , constante de Planck ; c , vitesse de la lumière ; E_ν , énergie de vibration ; ν , nombre quantique de vibrations ; ν_1 , nombre d'ondes ν_{OH} observé ; ν_2 , harmonique observé.

En supposant l'oscillateur OH isolé, nous pouvons aussi obtenir une valeur approchée de la chaleur de dissociation : $D_e = \frac{\omega}{4x} hc \frac{N}{J}$ ⁽⁵⁵⁾. N = nombre d'Avogadro, J = équivalent mécanique de la calorie.

Enfin, on peut aussi déterminer la constante de force de liaison, k , pour des amplitudes infinitésimales de l'oscillateur anharmonique OH, puisque : $c\omega = 1/2 \pi \sqrt{k/\mu}$ (μ , masse réduite ; $1/\mu = 1/\text{masse O} + 1/\text{masse H}$).

⁽⁵⁵⁾ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand, Londres, 1953, 1.

Nous résumons les résultats en un tableau ci-dessous :

1 Hydroxyde	2 ν_1 (cm^{-1})	3 ν_2 (cm^{-1})	4 ω (cm^{-1})	5 $x \cdot 10^2$	6 D_e (cal/mole)	7 $k \cdot 10^{-5}$ (dyne/cm)	8 $\frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{OD}}}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3 700	7 147	3 953	3,1	94 300	8,65	1,36
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3 610	6 977	3 853	3,1	88 000	8,22	1,36
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	3 575	6 950	3 775	2,6	104 000	7,89	1,36
$\text{VO}(\text{OH})_2$	3 570	6 894	3 816	3,2	85 000	8,07	—

Remarques. — 1) Pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ les groupements OH sont pratiquement libres et le couplage de ν_{OH} avec d'autres modes de vibrations est peu probable, puisque les autres oscillations présentent des nombres d'ondes très éloignés de ν_{OH} . L'affaiblissement du rapport $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ à 1,36 se trouve donc dû principalement à l'anharmonicité des vibrations. Nous pouvons ainsi calculer une valeur approchée de la constante x_{OD} pour ce produit. En effet, nous aurions pour les vibrations sans anharmonicité $\omega_{\text{OH}}/\omega_{\text{OD}} = 1,37$ (voir première partie). Nous avons obtenu $\omega_{\text{OH}} = 3\,953\text{ cm}^{-1}$, d'où $\omega_{\text{OD}} = 2\,875\text{ cm}^{-1}$. ν_{OD} s'observe à $2\,725\text{ cm}^{-1}$ et l'application de la formule ci-dessus : $\nu = \omega - 2\omega x$, nous permet de déduire $x_{\text{OD}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$.

Cet exemple nous indique quelle peut être la variation des coefficients d'anharmonicité en passant de OH à OD.

— 2) Les valeurs D_e de la colonne 6 ne donnent qu'une valeur approchée de l'énergie de dissociation de OH, cependant suffisante pour remarquer qu'elle est du même ordre de grandeur que celle calculée pour des corps très différents comme l'alcool méthylique CH_3OH ⁽⁵⁶⁾ et l'eau H_2O (valeur obtenue à partir des fréquences données par Herzberg ⁽⁵⁷⁾) pour lesquels on trouve environ 120 000 cal/mole.

— 3) La constante de force de la liaison O-H est d'autant plus faible que la liaison par pont d'hydrogène se trouve plus forte.

CINQUIÈME PARTIE

MINÉRAUX DU TYPE XOOH

Nous avons étudié quelques hydroxydes naturels du type XOOH : la manganite MnOOH , la göthite $\alpha\text{-FeOOH}$, le diaspoire $\alpha\text{-AlOOH}$, ainsi qu'une böhmite synthétique cristallisée $\gamma\text{-AlOOH}$.

⁽⁵⁶⁾ J. LECOMTE, *Le rayonnement infrarouge*. Gauthier-Villars, Paris, 1948, 581.

⁽⁵⁷⁾ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand, Londres, 1956, 2, 207.

Étude thermogravimétrique (voir fig. 17).

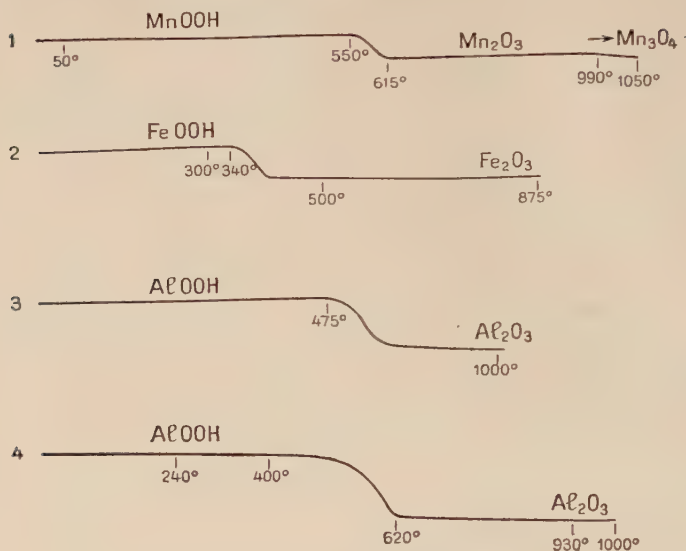


Fig. 17. — Courbes de pyrolyse.

1. Manganite (échauffement de 300° par heure).
2. Göthite (échauffement de 300° par heure).
3. Diaspore (échauffement non linéaire de 1 000° en 2 h. 30, type de four décrit par Duval (3)).
4. Böhmite (échauffement de 300° par heure).

Données structurales connues. — On connaît plusieurs travaux sur la détermination de la structure de ces minéraux à l'aide des rayons X ⁽⁵⁸⁾ ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾ ⁽⁶²⁾ ⁽⁶³⁾ ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾. Les résultats peuvent se résumer ainsi : mise à part la manganite, ces hydroxydes appartiennent au système orthorhombique et au groupe de symétrie D_{2h} et leur maille cristalline renferme quatre molécules $XOOH$. Les atomes sont placés sur les plans de symétrie. La göthite et le diaspore sont isomorphes. La manganite présente une structure très voisine de ces deux minéraux, mais, bien qu'on lui donne souvent les mêmes caractéristiques, elle doit plutôt être considérée comme monoclinique et présenter

⁽⁵⁸⁾ M. DEFLANDRE, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1932, **55**, 140.

⁽⁵⁹⁾ F. J. EWING, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 203.

⁽⁶⁰⁾ W. HOPPE, *Z. Krist.*, 1940, **103**, 73.

⁽⁶¹⁾ GARRIDO, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1935, **58**, 224.

⁽⁶²⁾ M. J. BUEGER, *Z. Krist.*, 1936, **95**, 163.

⁽⁶³⁾ P. P. REICHERTZ et W. J. YOST, *J. Phys. Chem.*, 1946, **14**, 495.

⁽⁶⁴⁾ W. O. MILLIGAN et J. L. McATEE, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 273.

⁽⁶⁵⁾ S. GOLDSZTAUB, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **193**, 533 et 1932, **195**, 964.

huit molécules par maille ⁽⁶²⁾. Ces produits sont formés d'octaèdres d'oxygènes centrés par les atomes métalliques. La différence de structure entre les minéraux du groupe du diaspoire et la böhmite, réside dans le mode d'empilement de ces octaèdres (fig. 19). La böhmite est isomorphe de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ dont nous ne possédons malheureusement pas d'échantillon. Les arêtes communes à plusieurs octaèdres sont raccourcies à 2,5 Å environ, alors que les autres arêtes ont des longueurs de l'ordre de 2,8 à 3 Å. Les distances O-O entre les octaèdres sont plus grandes, sauf une, voisine de 2,7 Å (tableau ci-dessous) qui s'explique par l'existence de liaisons par pont d'hydrogène entre les couches d'octaèdres, mais le raccourcissement des arêtes communes ne doit pas être attribué à la même cause et se rencontre d'ailleurs, dans des oxydes anhydres, pour de toutes autres raisons.

TABLEAU I
Distance O-O en Å.

	Arêtes communes des octaèdres	Distance minimum entre octaèdres non communs
Manganite	2,47 (62)	2,65 (62)
Göthite	2,56 (60)	2,67 (60)
Diaspoire	2,50 (59) ou 2,48 (60)	2,71 (59) ou 2,6 (60)
Böhmite.	2,54 et 2,58 (64) ou 2,50 (63)	2,7 (64) ou 2,47 (63)

Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Après les premiers travaux de Coblenz ⁽¹⁸⁾ puis de Duval et Lecomte ⁽⁶⁶⁾, on note un certain nombre d'études sur les spectres d'absorption infra-rouge des minéraux considérés ⁽¹⁷⁾ ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁶⁷⁾. Le tableau ci-dessous résume les observations de ces auteurs.

	νOH (cm^{-1})	δOH (cm^{-1})	Référence
Göthite $\alpha\text{-FeOOH}$	3 049	{ 885 797	(17)
Diaspoire $\alpha\text{-AlOOH}$	2 925 2 874	{ 1 075 971	(46) (17)
Böhmite $\gamma\text{-AlOOH}$	{ 3 080 3 260	{ 1 147 1 073 1 150 1 081	(46) (47)

⁽⁶⁶⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1943, **68**, 284.

⁽⁶⁷⁾ O. GLEMSER et G. RIECK, *Trabajos de la Tercera Reunion internacional sobre reactividad de los solidos*. Madrid, 1957, vol. 1, section 1, 361.

Nous ne connaissons pas d'étude de la région $300\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, pour ces produits, ni de toute l'étendue spectrale considérée $300\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$, pour la manganite, depuis les premiers travaux, cités plus haut, qui donnaient seulement de légères indications de bandes vers 3 et 6 ou $7\text{ }\mu$ ($3\,300$ et $1\,600$ ou $1\,400\text{ cm}^{-1}$).

Nous avons enregistré entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$ les spectres d'absorption infra-rouge de ces hydroxydes, à l'état de poudre (fig. 18). Les bandes, notées entre $2\,600$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$, sont attribuables aux vibrations de valence ν_{OH} . Dans la région $800\text{--}1\,150\text{ cm}^{-1}$ on trouve les vibrations de déformation plane δ_{OH} .

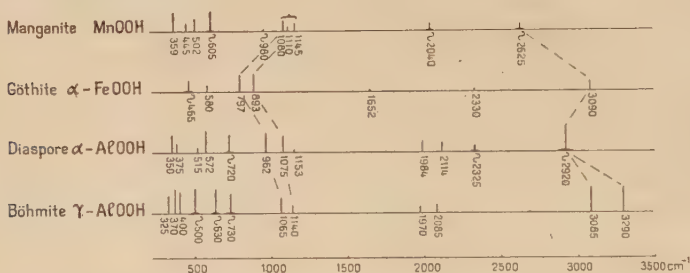


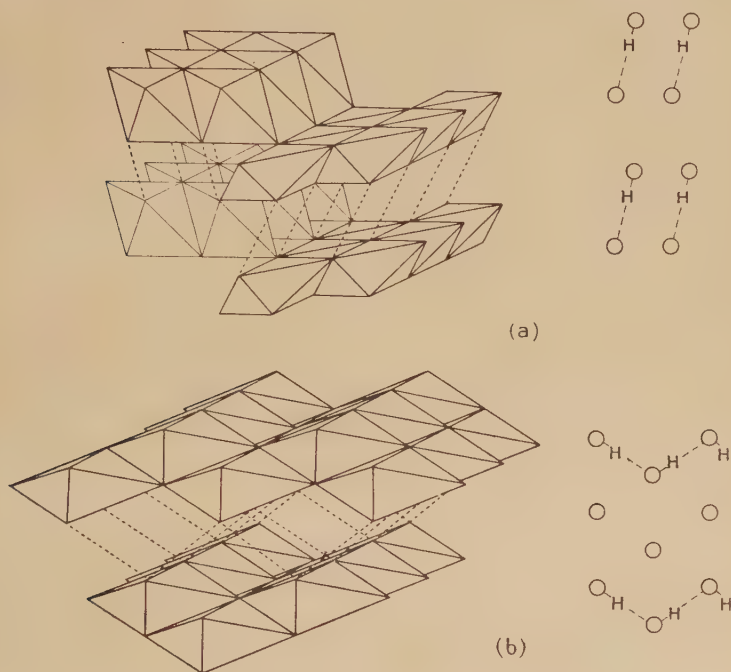
Fig. 18. — Bandes d'absorption produites par les hydroxydes naturels du type XOOH .

La göthite, le diaspore et la böhmite, présentent un centre de symétrie et quatre molécules par maille. Chaque oscillation fondamentale de OH peut donner lieu à deux bandes d'absorption infra-rouge de fréquences voisines, d'après ce que nous avons dit en première partie. L'augmentation du nombre de molécules par maille, pour la manganite doit être responsable de l'apparition de trois bandes pour les vibrations δ_{OH} . Les bandes ν_{OH} sont très larges pour la manganite et le diaspore, ce qui peut masquer un dédoublement des bandes. On ne l'observe cependant pas pour la göthite qui donne une bande moins large. Pour la böhmite, on observe une bande double à $3\,085$ et $3\,290\text{ cm}^{-1}$. Iberg⁽⁶⁸⁾ attribuait ce fait à la présence de doubles ponts d'hydrogène $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{O}$ alors que dans le diaspore on a de simples ponts $\text{OH}\cdots\text{O}$. Cette explication nous semble insuffisante. On peut en effet schématiser les liaisons entre les couches des octaédres d'atomes d'oxygène comme l'indique la figure 19, et le type de liaison par pont d'hydrogène, pour la böhmite, est simplement celui d'une liaison hydroxyle⁽¹⁰⁾, telle qu'on doit la rencontrer pour des hydroxydes $\text{X}(\text{OH})_n$, à groupements OH associés, pour lesquels ce phénomène

(⁶⁸) R. IBERG, *Helv. Chim. Acta*, 1957, 40, 102.

n'est généralement pas observé ⁽¹⁷⁾. Malgré la différence assez grande des deux nombres d'ondes, cette double-bande est peut-être cependant attribuable au couplage dans la maille.

D'après la courbe de Nakamoto ⁽¹⁵⁾ donnant la fréquence ν_{OH} en fonction de la distance $O-H \cdots O$, on trouve que les fréquence ν_{OH} obser-



(Les pointillés indiquent les liaisons $O-H \cdots O$)

Fig. 19. — Représentation simplifiée de l'empilement des octaèdres d'oxygène et des ponts d'hydrogène pour le diaspore (a) et la böhmite (b).

vées ici correspondent à des distances $O-H \cdots O$ de 2,71 Å pour la göthite et 2,62 Å pour la manganite. Pour la böhmite, indépendamment de tout couplage, la bande de 3 085 cm^{-1} correspondrait à 2,71 Å et celle de 3 290 cm^{-1} à 2,77 Å. Rappelons que les bandes d'absorption sont larges et le pointé peu précis. Ces résultats sont donc en accord avec les hypothèses, émises au cours des études par rayons X, sur la localisation des atomes d'hydrogène. En ce qui concerne la böhmite, nos résultats confirment la distance $O-H \cdots O$ proposée par Milligan et McAtee ⁽⁶⁴⁾ et non celle donnée par Reichertz et Yost ⁽⁶³⁾.

Région de 1 900-2 400 cm^{-1} . — Les petites bandes notées à 2 330 cm^{-1} pour la göthite et à 1 970 et 2 085 cm^{-1} pour la böhmite semblent attribuables à des vibrations de combinaison :

$$\nu_{\text{OH}}(s \text{ ou } a) - \delta_{\text{OH}}(a \text{ ou } s).$$

Pour le diaspore, la petite bande de 2 325 cm^{-1} correspondrait plutôt à une combinaison $\delta_{\text{OH}}(a) + \delta_{\text{OH}}(s)$, bien que l'accord soit mauvais.

Manganite. — La bande de 2 040 cm^{-1} est assez semblable comme contour et intensité à celle de 2 625 cm^{-1} et il semble difficile, au premier abord, de l'attribuer à une fréquence de combinaison. Sa fréquence est trop différente de 2 625 cm^{-1} pour considérer un dédoublement de la vibration ν_{OH} par couplage dans la maille. Nous ne pensons pas non plus l'attribuer à une impureté ; en effet, celles que l'on peut rencontrer dans la manganite ne devraient pas donner de bande à cet endroit et nous avons vérifié que l'échantillon se montrait à peu près exempt de silicates et de phosphates.

Etant donné sa fréquence élevée, la bande de 2 040 cm^{-1} doit cependant correspondre à une vibration du groupement OH. Il faudrait alors considérer deux sortes d'oxhydriles, la bande de 2 040 cm^{-1} étant due à une liaison par pont d'hydrogène plus forte que celle de 2 625 cm^{-1} . D'après la courbe de Nakamoto ⁽¹⁵⁾ elle correspondrait à une distance O-H...O de 2,49 Å et cela signifierait qu'il y a des atomes d'hydrogène sur les arêtes communes des octaèdres d'oxygène (tableau I). Une alternance entre les deux types de liaison serait exigée pour respecter la composition stœchiométrique. Cette interprétation soulève donc des difficultés. Entre autres, on ne pourrait plus expliquer toutes les distances O-O de 2,7 Å environ, anormalement courtes sans l'hypothèse de liaisons O-H...O et il paraît plus vraisemblable, à cause de la répulsion des atomes de manganèse, de placer les atomes d'hydrogène à l'extérieur des octaèdres ⁽⁵⁹⁾. La localisation des atomes d'hydrogène, telle qu'elle est supposée au cours des études à l'aide des rayons X, semble donc plus correcte.

La courbe de Nakamoto utilisée ci-dessus ne considère que des liaisons O-H...O droites, mais comme l'indique cet auteur ⁽¹⁵⁾, on peut aussi envisager des liaisons bifurquées, qui provoquent un déplacement plus important de la vibration ν_{OH} . Cette interprétation se montre cependant peu probable d'une part, parce qu'il est difficile de supposer l'existence simultanée des deux types de liaison pour la manganite et d'autre part, parce que les résultats des études par rayons X indiquent la présence d'un seul atome d'oxygène à la distance 2,65 Å. Les autres distances O-O se trouvent plus grandes (les arêtes communes des octaèdres mises à part). Il semble également peu vraisemblable d'expliquer l'apparition de la bande de 2 040 cm^{-1} par la dilatation de cer-

taines liaisons O-H par rapport à la valeur habituelle pour une distance O-H...O de 2,65 Å.

Ceci nous conduit finalement à attribuer, de préférence, la bande de 2040 cm^{-1} à une vibration de combinaison par différence de deux bandes intenses et larges comme celles de 2625 et 605 cm^{-1} .

Diaspore. — On observe deux bandes moyennes à 1984 et 2114 cm^{-1} . Faisons un raisonnement analogue au précédent. L'attribution de ces bandes à une vibration fondamentale de valence O-H les ferait correspondre à une distance O-H...O de 2,5 Å, et localiserait une partie des atomes d'hydrogène sur les arêtes communes des octaèdres d'oxygène, et nous nous heurtons aux mêmes difficultés que dans le cas précédent. Il en est de même en ce qui concerne les autres hypothèses. Si ces bandes correspondent à des vibrations de combinaison, plusieurs possibilités peuvent être envisagées, bien que, pour toutes, l'accord ne soit pas bon, mais il faut tenir compte de l'anharmonicité et du couplage. Une interaction entre les vibrations ν_{OH} et δ_{OH} serait peut-être la plus probable, la très forte intensité de ν_{OH} permettant de mieux expliquer l'intensité relativement forte des bandes considérées.

Région des basses fréquences. — Aux plus basses fréquences, on observe une multiplicité de bandes. Elles peuvent provenir des vibrations γ_{OH} , des oscillations du réseau et aussi des vibrations de la chaîne où l'atome métallique prendrait une part non négligeable, si l'on suppose que ces cristaux ne sont pas parfaitement ioniques. Il est difficile, avec nos résultats actuels, de choisir entre ces diverses possibilités et nous ne pouvons qu'émettre quelques hypothèses.

— 1° La göthite et le diaspore sont isomorphes, avec des distances O-H...O et métal-O un peu plus faibles pour le diaspore. Etant donné la similitude des structures, ces produits doivent posséder le même nombre de vibrations et les bandes supplémentaires observées pour le diaspore peuvent être attribuées au fait que la masse de Al est beaucoup plus faible que celle de Fe, et donc à des vibrations engageant les atomes métalliques, les bandes d'absorption correspondantes, pour la göthite, se trouvant à des fréquences plus basses et hors du champ de nos mesures.

Il semble vraisemblable de penser que la fréquence γ_{OH} varie dans le même sens que δ_{OH} , c'est-à-dire est d'autant plus élevée que les distances O-H...O et X-OH sont plus faibles.

La bande large de 720 cm^{-1} se retrouve avec peu de variation pour tous les hydroxydes d'aluminium. Nous devons sans doute l'interpréter comme une vibration de la chaîne Al-O comme l'ont déjà supposé Orsini et Petitjean (⁴⁷).

On pourrait alors attribuer les bandes de 350 et 375 cm^{-1} , pour le diaspore, à des vibrations engageant l'atome métallique, celles de 515 et 572 cm^{-1} correspondant aux vibrations γ_{OH} antisymétriques, de même que la bande large de 465 cm^{-1} pour la göthite.

— 2° La böhmite et le diaspore sont isomères. Les bandes observées à 370 et 730 cm^{-1} pour la böhmite sont analogues à celles de 375 et 720 cm^{-1} pour le diaspore, et on doit pouvoir les attribuer à des vibrations Al-O. En ce qui concerne les bandes de 325 et 400 cm^{-1} pour la böhmite, rappelons (chap. VII) leur diminution d'intensité pour l'hydroxyde précipité par l'hydroxyde d'hydrazinium. Ces bandes, de même que celle de 350 cm^{-1} pour le diaspore semblent ainsi plus caractéristiques du motif cristallin, et attribuables aux oscillations externes. Les bandes observées à 500 et 630 cm^{-1} pour la böhmite seraient dues à γ_{OH} .

Nous avons partiellement deutéré la böhmite, mais si nous constatons le déplacement des bandes ν_{OH} dans un rapport convenable (fig. 14), la multiplicité des bandes gêne l'observation dans les autres régions. On remarque seulement que la bande de $1\,140\text{ cm}^{-1}$ devient peu nette et que celle de 325 cm^{-1} se trouve remplacée par une bande un peu plus large et probablement double à $316\text{--}322\text{ cm}^{-1}$. On peut envisager une légère influence de la variation de masse de OH sur la vibration de 325 cm^{-1} engageant l'atome métallique. La bande de 325 cm^{-1} subsisterait pratiquement sans déplacement puisque le produit n'est que partiellement deutéré et on verrait l'accolement des deux bandes.

— 3° Les structures de la manganite et de la göthite sont voisines. Mn et Fe ont les numéros atomiques 25 et 26 et des masses atomiques comparables. Les différences des deux spectres semblent principalement dues au fait que la distance O-H...O est plus faible pour la manganite et que cette dernière compte huit molécules par maille au lieu de quatre (⁶²). Certaines distances métal-O sont un peu plus grandes pour la manganite, mais d'autres sont un peu plus faibles et nous ne pouvons rien en déduire. Etant donné le déplacement des bandes δ_{OH} en passant de la göthite à la manganite, au moins une des deux bandes observées à 502 et 605 cm^{-1} est probablement due à γ_{OH} .

Si l'on envisageait l'attribution de la bande de 316 cm^{-1} , pour la böhmite deutérée, à γ_{OD} , la vibration γ_{OH} correspondrait à la bande de 370 cm^{-1} ou à celle de 400 cm^{-1} ; par analogie, on trouverait γ_{OH} pour le diaspore à 350 ou 375 cm^{-1} et pour la göthite, cette bande se placerait hors du champ de nos mesures. Mais, nous avons vu, dans la troisième partie, qu'on observait les bandes $\gamma_{\text{OH}}(\text{libre})$ vers 370 cm^{-1} et il paraît plus normal d'enregistrer la bande de déformation gauche à des fréquences plus élevées pour ces produits qui présentent des groupements OH fortement associés et étant donnée la position des bandes δ_{OH} . La première hypothèse nous semble donc plus correcte.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

— 1° Parmi les méthodes de préparation utilisées, nous avons montré lesquelles permettent d'obtenir les produits les mieux définis, en particulier pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AlOOH .

— 2° L'examen des courbes de pyrolyse nous a permis d'indiquer les températures de décomposition de ces produits et de vérifier les formules brutes.

— 3° Les composés correspondant aux oxydes hydratés les mieux définis peuvent être classés en quatre catégories :

— a) hydroxydes à groupement OH libres ou très faiblement associés par pont d'hydrogène : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (en accord avec Glemser et Hartert ⁽¹¹⁾) ;

— b) hydroxydes possédant simultanément des groupements OH correspondant à deux sortes de liaison par pont d'hydrogène : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{VO}(\text{OH})_2$;

— c) hydroxydes à groupements OH associés : alumine hydratée précipitée par l'hydroxyde d'hydrazinium ;

— d) oxydes hydratés mal définis de chrome, zirconium et thorium.

— 4° L'examen des spectres d'absorption infra-rouge dans la région de 3 000-4 000 cm^{-1} nous a permis de distinguer les hydroxydes retenant des ions étrangers par simple adsorption ou mélange, sans déformation de structure, des sels basiques plus ou moins définis n'ayant plus la structure de l'hydroxyde, en particulier, en ce qui concerne l'oxyde de cuivre hydraté.

— 5° On doit adopter la formule $\text{VO}(\text{OH})_2$ pour l'oxyde de vanadyle hydraté. Les composés $\text{VO}(\text{OH})_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ présentent une structure assez voisine étant donnée l'analogie de leurs spectres d'absorption entre 300 et 4 000 cm^{-1} .

— 6° L'étude d'un domaine spectral étendu de 4 000 jusqu'à 300 cm^{-1} nous a permis d'observer des bandes d'absorption correspondant vraisemblablement aux vibrations de valence et de déformation plane et gauche de OH pour les hydroxydes de magnésium, calcium, nickel, cadmium, cuivre et vanadium, pour la böhmite synthétique $\gamma\text{-AlOOH}$ et pour quelques hydroxydes naturels : diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$, göthite $\alpha\text{-FeOOH}$, manganite MnOOH . A notre connaissance, seules les bandes de vibration de valence pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et les vibrations de valence et de déformation plane pour le diaspore, la göthite et la böhmite, ont été mises en évidence par d'autres auteurs. En particulier, les résultats obtenus dans la région 300-700 cm^{-1} n'ont pas encore été indiqués. Des incertitudes persistent et certaines inter-

prétations restent du domaine de l'hypothèse, cependant quelques-unes semblent sûres, comme nous l'avons indiqué au cours de ce mémoire.

— 7° L'observation du premier harmonique de vibration de valence nous a permis de calculer approximativement quelques constantes.

Pour éliminer certaines imprécisions et confirmer nos hypothèses, il faudrait pouvoir obtenir des produits complètement deutérés, afin de supprimer à peu près totalement les bandes dues aux vibrations de OH. Il serait également intéressant de compléter cette étude en l'étendant aux autres oxydes hydratés.

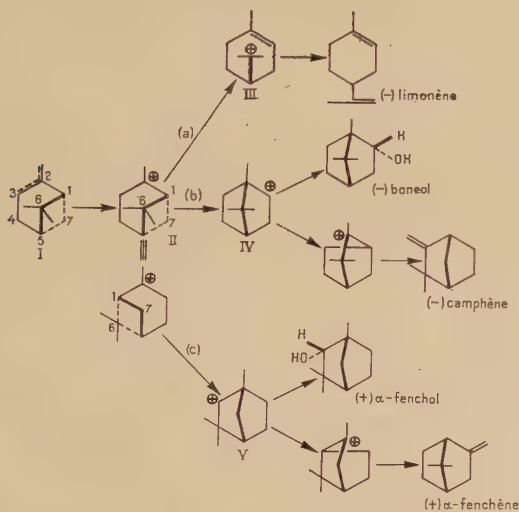
*(Laboratoire des Échanges Thermiques,
C. N. R. S., Bellevue, S.-et-O.).*

STÉRÉOCHIMIE DES TRANSPOSITIONS BORNyliQUE ET FENCHyliQUE DANS LA SÉRIE DU PINÈNE (*)

Par NEDUMPARAMBIL A. ABRAHAM

INTRODUCTION

Les pinènes α et β (I) donnent sous l'influence des acides forts un mélange de composés ou dérivés monocycliques (par ex. limonène), de composés bornyliques (par ex. camphène) et de composés fenchyliques en proportions très variables selon la nature de l'acide employé et les conditions de la réaction ⁽¹⁾. La formation de ces trois sortes de produits peut être expliquée par l'intermédiaire d'un carbonium (II) qui peut évoluer de trois manières (a), (b), (c) différentes.



(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physique et soutenue le 21 mai 1960 devant la commission d'examen.

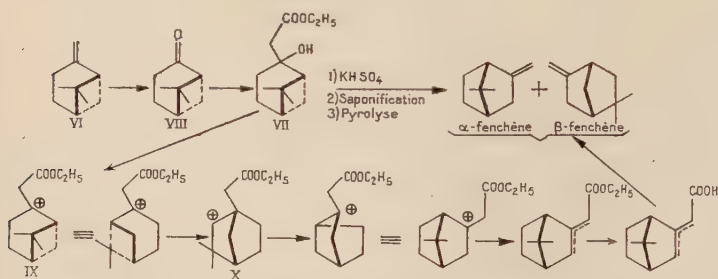
⁽¹⁾ G. DUPONT, dans *Traité de Chimie Organique*, Masson, 1949, **16**, 105-108.

(a) Il peut y avoir ouverture du cyclobutane par rupture de la liaison 1-6 avec formation d'une double liaison en 1-2 et d'un carbonium en 6 (III) qui conduit, par perte d'un proton, au limonène ou à d'autres produits monocycliques.

(b) Il peut y avoir agrandissement du cyclobutane par transposition de Wagner-Meerwein (migration 1-2) la liaison 1-6 se redressant en 2-6 en laissant un carbonium en 1 (IV). Ce carbonium peut se stabiliser, soit par capture d'une molécule nucléophile pour donner un dérivé bornylique (bornéol, chlorure de bornyle...), soit par une nouvelle transposition de Wagner-Meerwein en conduisant au camphène. Ces deux types d'isomérisation monocyclique et bornylique ont été étudiés en détail par Dupont et Dulou⁽²⁾.

(c) La troisième possibilité d'évolution du carbonium (II) est l'agrandissement du cyclobutane par redressement de la liaison 1-7 qui vient en 2-7 ; le nouveau carbonium (V) ainsi formé peut se stabiliser, soit par capture d'un anion pour donner un dérivé fenchylique (par ex. α -fenchol), soit par d'autres migrations 1,2 ou 1,3 se terminant par la perte d'un proton pour donner un fenchène. Les dérivés fenchyliques se forment presque toujours, mais en quantités relativement faibles, à côté des produits bornyliques et monocycliques lorsqu'on traite les pinènes ou leurs dérivés par les acides minéraux ou organiques⁽³⁾.

Néanmoins, il existe une exception à cette règle générale. Il y a une cinquantaine d'années Wallach⁽⁴⁾ constatait que l'ester nopinolacétique (VII) obtenu par réaction de Reformatsky sur la nopinone (VIII), était déshydraté par le sulfate acide de potassium en un mélange d'esters insaturés, dont l'hydrolyse alcaline, puis la décarboxylation par pyrolyse, conduisait à un mélange d' α - et de β -fenchènes. L'aspect



remarquable de cette réaction est que le camphène, ou tout autre produit bornylique, est absent des produits de transformation de l'ester

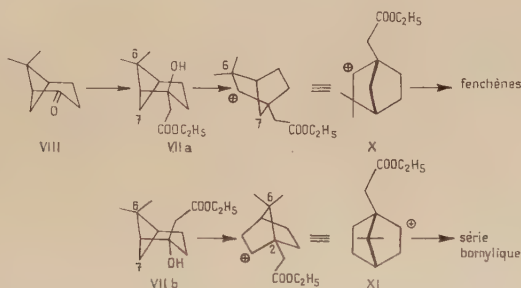
(2) G. DUPONT et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1951 [5], **18**, C. 29.

(*) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], **35**, 1463 ; M. DELÉPINE, J. REISMAN et E. SUAU, *ibid.*, 1930, **41**, 966.

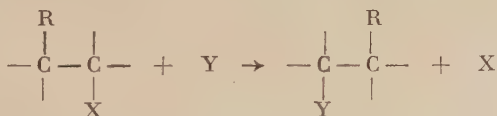
(4) a) O. WALLACH, *Ann. der Chem.*, 1907, **357**, 49 ; b) 1908, **363**, 1 ; c) 1909, **368**, 1.

nopinolacétique; donc le carbonium potentiel initialement formé (IX) subit uniquement la transposition fenchylique en (X) et pas du tout de transposition bornylique, contrairement à toutes les habitudes du pinène et des dérivés.

Pour expliquer cette anomalie nous avons proposé une explication de nature stéréochimique ⁽⁵⁾. On peut raisonnablement prévoir une configuration stérique prédominante pour le produit de la réaction de Reformatsky sur la nopinone. Par extension à cette réaction de la règle de Cram ⁽⁶⁾ établie pour l'addition des organo-magnésiens aux cétones, le groupe $-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ doit attaquer le carbonyle du côté le moins encombré, c'est-à-dire du côté opposé au pont gem-diméthylé, ce qui conduit au diastéréoisomère *trans* (VII a) ayant l'hydroxyle *trans* par rapport au pont méthylène (carbone 7).



L'hydroxyle part sous l'influence des acides en donnant lieu à un réarrangement du squelette qui, comme nous l'avons rappelé au début, n'est qu'un cas particulier de la transposition de Wagner-Meerwein. Or, on sait que cette transposition se fait par double inversion de Walden sur les carbones de départ et d'arrivée ⁽⁷⁾.



Dans le cas présent, l'inversion de Walden sur le carbone d'arrivée signifie que des deux carbones C₆ ou C₇ qui peuvent migrer, c'est celui qui est situé en *trans* par rapport à l'hydroxyle, c'est-à-dire C₇ qui va le faire. On a donc redressement du pont méthylène pour donner

⁽⁵⁾ Cf. notre communication préliminaire : M. VILKAS et N. A. ABRAHAM, *Comptes Rendus*, 1958, **246**, 1434.

⁽⁶⁾ D. J. CRAM et F. A. ABD ELHAFEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5828.

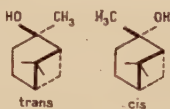
⁽⁷⁾ Cf. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell, 1953, pp. 508-511.

le carbonium (X), donc transposition fenchylique, en accord avec les faits expérimentaux observés par Wallach.

La vérification du bien-fondé de cette hypothèse nécessite l'obtention de l'autre diastéréoisomère, l'ester *cis*-nopinolacétique (VII *b*) où l'hydroxyle est *cis* par rapport au pont méthylène. Soumis à la même réaction que l'ester *trans*, il devrait subir la transposition bornylique en (XI) par migration du C₆ qui est *trans* par rapport à l'hydroxyle et donner ainsi naissance au camphène ou à un autre dérivé de la série bornylique.

Dans la *première partie* nous décrivons donc la préparation de ces deux acides épimères en C₂ (chapitre I^{er}) et étudions leurs transpositions du squelette par décarboxylation déshydratante en présence d'acide fort (chapitre II). Le chapitre III décrit les essais de synthèse indépendante de l'acide *cis*-nopinolacétique.

Dans la *deuxième partie* de ce travail nous étudions deux corps qui présentent la même stéréochimie que les acides nopinolacétiques : les pinanols-2 *cis* et *trans*. Les chapitres successifs traiteront de leur



obtention et de celle de leurs *p*-nitrobenzoates (chapitre IV), de la solvolysé des *p*-nitrobenzoates et de l'étude cinétique de cette solvolysé, comparée à celle du *p*-nitrobenzoate de méthyl-1 cyclohexyle (chapitre V).

Enfin une *troisième partie* traitera de la généralisation de la décarboxylation déshydratante des acides nopinolacétiques à d'autres acides β-hydroxylés et de l'application de cette réaction à la préparation d'oléfines méthyléniques.

PREMIÈRE PARTIE

LES ACIDES NOPINOLACÉTIQUES

CHAPITRE PREMIER

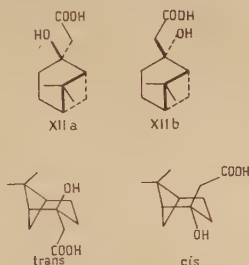
Leur obtention.

Par réaction de Reformatsky du bromacétate d'éthyle sur la nopinone (VIII, p. 962) Wallach (4) a obtenu l'ester nopinolacétique (VII). Cet ester brut se saponifie en acide nopinolacétique F. 83°-85°. En répétant

le travail de Wallach, nous avons observé que l'hydrolyse alcaline de l'ester nopinolacétique (brut ou distillé) fournit deux acides aisément séparés par cristallisation fractionnée, l'un, F. 84°-85°, identique à l'acide décrit par Wallach, avec un rendement de 75 p. 100; l'autre, F. 121°-123° avec un rendement de 7 p. 100. L'analyse élémentaire montre que les deux acides sont des isomères de formule brute $C_{11}H_{18}O_3$.

Ils peuvent tous deux être décarboxylés en β -pinène par chauffage dans la quinoléine (voir plus loin chapitre II). Leurs esters méthyliques, préparés au moyen de diazométhane se coupent lorsqu'on les traite à l'éthylate de sodium en donnant 30 à 40 p. 100 de nopinone par scission rétroaldolique (8). Ces deux faits, ainsi que leur mode d'obtention, démontrent la formule plane (XII) pour les deux acides nopinolacétiques qui ne diffèrent donc que par la configuration stérique du substituant sur le carbone 2.

Les deux formes stériques possibles sont montrées ci-après (*). Dans les acides *cis* et *trans* le groupe acétique est respectivement *cis* et *trans* par rapport au pont gem-diméthylé.



En vertu de la règle de Cram (6) nous attribuons à l'acide le plus abondant (F. 83°-85°) la configuration *trans* (XII a) et à l'autre la configuration *cis* (XII b). En vue de confirmer cette stéréochimie nous avons cherché à réaliser une synthèse indépendante de l'acide *cis* (F. 121°-123°); ces essais sont décrits au chapitre III.

Partie expérimentale.

La nopinone (VIII) a été préparée par ozonolyse du β -pinène (VI) ($E_{14} : 54^\circ$; $n_D^{20} : 1,4808$; $d^{20} : 0,8690$; $[\alpha]_j : -21^\circ 4$; $[\alpha]_b : -21^\circ 9$) (**).

(8) C. S. RONDESTVEDT jr. et M. E. ROWLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3804; F. F. BLICKE et R. H. COX, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 1741.

(*) Les conformations du squelette pinanique dont nous n'avons représenté ici qu'une seule seront discutées dans la deuxième partie.

(**) Nous désignerons par $[\alpha]_j$ et $[\alpha]_b$ au cours de ce travail les pouvoirs rotatoires correspondant respectivement aux raies jaune λ 578 m μ et bleue λ 436 m μ du mercure. Sauf indication contraire les pouvoirs rotatoires sont pris dans le chloroforme à $c = 10$.

dans le méthanol à -70° avec un rendement de 70 p. 100 suivant la technique mise au point par Bailey à propos du camphène⁽⁹⁾. E_{13} : 85° - 86° ; $n_D^{19,4}$: 1,4775; d_4^{20} : 0,9860; $[\alpha]_j$: $+20^{\circ}22$; $[\alpha]_b$: $+75^{\circ}98$. Semi-carbazone F. 186° - 188° . Les constantes sont en accord avec la littérature⁽¹⁰⁾.

Réaction de Reformatsky sur la nopinone : Ester nopinolacétique, $C_{13}H_{22}O_3$ (VII). — Le quart d'une solution de 36 g de nopinone (0,26 mole) et 53,5 g de bromacétate d'éthyle (0,32 mole) dans 100 cm³ de benzène anhydre est ajoutée à 21,5 g de zinc (0,33 atomes) en tournures placé dans un tricol (agitateur, réfrigérant et ampoule à brome). La réaction qui commence en chauffant est contrôlée par refroidissement dans l'eau. On ajoute goutte à goutte le reste de la solution de façon à maintenir un reflux modéré et on chauffe le mélange à reflux pendant une heure après la fin de l'addition. Le complexe est décomposé par une solution de chlorure d'ammonium. On extrait le mélange à l'éther, lave à la soude aqueuse 10 p. 100, puis à l'eau et sèche sur sulfate de soude. Après évaporation de l'éther, on obtient l'ester nopinolacétique. $E_{0,1}$: 85° - 87° . Rendement : 48 g (82 p. 100 de la théorie); $n_D^{19,6}$: 1,4766; $d_4^{18,6}$: 1,0428; $[\alpha]_j$: $-5^{\circ}9$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,79; H, 9,56. — *Calc.* : C, 68,99; H, 9,80.

Hydrogène mobile (Zérévitinoff) : 0,91 atome par mole.

Indice de saponification : 1,022 mole KOH par mole.

Hydrolyse alcaline de l'ester : Acides nopinolacétiques cis et trans, $C_{11}H_{18}O_3$ (XII). — 10 g d'ester distillé hydrolysé par 3 g de potasse dans 100 cm³ de méthanol à 60 p. 100 pendant deux heures à reflux, donnent après le traitement usuel une partie acide, séparée par cristallisation dans éther de pétrole (E : 60° - 70°) en deux fractions :

1^o F. 121° - 123° . Rendement : 0,74 g (7 p. 100 par rapport à la nopinone); $[\alpha]_j$: 0° dans CH_3COOH ou dans $CHCl_3$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,98; H, 9,41. — *Calc.* : C, 66,64; H, 9,15.

On a l'acide *cis*-nopinolacétique (XII *b*). Ester méthylique (par action du diazométhane) : $E_{0,6}$: 81° - 82° ; $n_D^{19,7}$: 1,4813; d_4^{20} : 1,0702; $[\alpha]_j$: 0.

2^o F. 84° - 85° (par concentration des eaux-mères); prismes bien formés. Rendement : 7,5 g (72 p. 100 par rapport à la nopinone); $[\alpha]_j$: $-13^{\circ}2$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,63; H, 9,29. — *Calc.* : C, 66,64; H, 9,15.

On a l'acide *trans*-nopinolacétique (XII *a*). Ester méthylique (par action du diazométhane) : $E_{0,8}$: 85° - 86° ; n_D^{16} : 1,4823; d_4^{18} : 1,0690; $[\alpha]_j$: -7° .

Coupure cétonique des esters méthyliques des acides nopinolacé-

(⁹) P. S. BAILEY, *Ber. chem. Gesells.*, 1955, **88**, 801.

(¹⁰) *Elsevier's Encyclopædia of Organic Chemistry*, 1948, **12 A**, 510.

tiques (XII) *cis* et *trans*. — 1,2 g d'ester méthylique de l'acide *cis* (XII *b*) sont chauffés avec de l'éthylate de sodium (0,25 g de sodium dans 20 cm³ d'alcool) à reflux pendant 3 heures. Après extraction à l'éther, lavage à l'eau, séchage et évaporation du solvant, le résidu distille à 84°-88° sous 13 mm. On identifie ce distillat à la nopinone d'après les constantes physiques, le spectre infra-rouge et la semi-carbazone. Rendement 0,3 g (41 p. 100 de la théorie).

Traité de la même façon, l'ester méthylique de l'acide *trans* (XII *a*) fournit 31 p. 100 de nopinone.

CHAPITRE II

Décarboxylation déshydratante des acides nopinolacétiques.

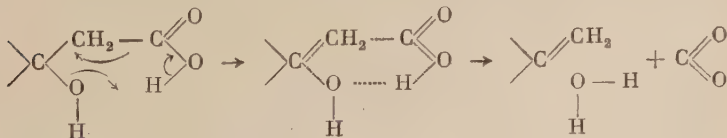
Cette étude a été entreprise pour les raisons suivantes :

1° pour confirmer leur structure en les transformant en un produit connu, en l'occurrence le β -pinène ;

2° pour vérifier si la transposition du squelette accompagnant la décarboxylation déshydratante en milieu acide est stéréospécifique, c'est-à-dire, d'après notre hypothèse exposée dans l'introduction si l'acide *cis* subit une transposition bornylique en donnant le camphène, l'acide *trans* ayant donné les fenchènes.

Nous avons d'abord cherché à effectuer cette réaction en partant de l'un ou l'autre acide nopinolacétique plutôt que du mélange de leurs esters éthyliques résultant de la réaction de Reformatsky sur la nopinone comme l'avait fait Wallach (^{4a,b}). Pour cela nous avons tiré profit d'une observation de Wallach lui-même (^{4c}) qui signalait que par distillation sèche l'acide F. 83°-85° perdait de l'eau et du gaz carbonique pour donner un mélange de fenchènes, d' α -pinène et de β -pinène avec prédominance de celui-ci. Il avait observé la même sorte de décarboxylation déshydratante avec l'acide hydroxy-1 cyclohexyle acétique (¹¹).

Les deux transformations, déshydratation et décarboxylation peuvent donc être effectuées en une seule opération. Le mécanisme de cette réaction, commune à tous les β -hydroxy-acides à hydroxyle tertiaire, procède vraisemblablement par un état de transition quasicyclique.



(¹¹) O. WALLACH, *Ann. der. Chem.*, 1909, 365, 255

Le produit primaire est le β -pinène qui est ensuite partiellement isomérisé en α -pinène sous l'influence de la chaleur ou de la faible acidité du milieu réactionnel. La présence de fenchène signifie qu'une petite partie de l'acide nopinolacétique subit la transposition fenchylique avant de se décarboxyler.

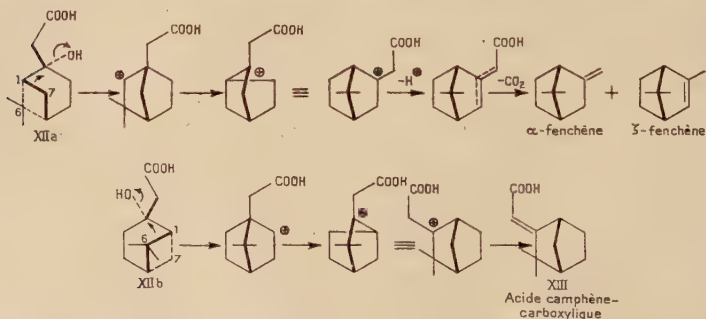
Une légère modification des conditions opératoires devrait donc permettre d'orienter la réaction soit vers la formation exclusive de β -pinène (en neutralisant l'acidité) soit vers l'isomérisation totale en fenchène (par addition d'acide).

En effectuant la thermolyse de l'acide *trans*-nopinolacétique (XII a) en présence de quinoléine (tableau I, ligne 3), il y a libération de gaz carbonique et d'eau et il distille 39 p. 100 de β -pinène à 80 p. 100 de pureté. Il en est de même de l'épimère *cis* qui fournit 40 p. 100 de β -pinène à 80 p. 100 de pureté. L'obtention de β -pinène à partir de ces deux acides confirme leur structure à noyau pinanique (voir chapitre I^{er}).

L'addition d'acide fort à la quinoléine provoque l'apparition en quantité notable d' α -fenchène dans le pyrolysât de l'acide *trans*-nopinolacétique. Nous avons effectué une série d'essais en faisant varier la nature et les proportions du catalyseur acide; les résultats sont donnés dans le tableau I. L'on voit qu'il se forme toujours, à côté de pinènes, des quantités variables d' α -fenchène et de ζ -fenchène (voir formules p. 968). Le meilleur rendement en α -fenchène (26 p. 100) est atteint en présence de 10 p. 100 d'acide *p*-toluène sulfonique.

Traité dans les mêmes conditions, l'acide *cis* conduit à des produits entièrement différents: 6 p. 100 d' α -fenchène et 21 p. 100 d'acide ω -camphène-carboxylique (XIII). La formation de l'acide camphène-carboxylique au lieu de camphène n'est pas surprenante, étant donné sa difficulté de décarboxylation (la double liaison ne peut pas occuper la position $\beta\gamma$, les carbones en γ du carboxyle étant l'un complètement substitué, l'autre en tête de pont) (12).

Ces deux transpositions peuvent être schématisées comme suit:



L'on voit donc que conformément à nos prévisions, l'orientation stérique de l'hydroxyle joue un rôle primordial dans la transposition des

(12) R. T. ARNOLD et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4359.

TABLEAU I

Décarboxylation des acides nopinolacétiques.

Ligne	Diluant	Catalyseur		Rendement des produits volatils p. 100 de la théorie	Composition des produits volatils p. 100					
		Nature	Mole/mole d'acide		α -pinène	β -pinène	Limonène	α -fenchène	ζ -fenchène	Non identifié
Acide trans-nopinolacétique										
1	A	a		50	26	54	8	12	0	0
2	B	a		22	2	93	0	5	0	0
3	C	a		38	14	80	3	3	0	0
4	C	b	I	24	15	0	25	55	5	0
5	C	b	0,1	47	30	5	5	52	5	3
6	C	c	I	19	15	0	10	50	5	20
7	A	d	0,4	20	5	0	5	30	15	45
8	A	e	I	8	0	0	0	30	10	60
9	A	f	I	0						
10	B	b	0,2	13	40	2	5	50	3	0
11	B	g	0,5	22	10	85	0	5	0	0
Acide cis-nopinolacétique										
12	C	a		40	5	80	4	0	0	11
13	C	b	0,1	20	15	50	2	30	0	3
A = sans diluant ; B = huile de vaseline ; C = quinoléine. a = sans catalyseur ; b = acide <i>p</i> -toluène sulfonique ; c = chlorure de benzoyle ; d = sulfate acide de potassium ; e = acide oxalique anhydre ; f = anhydride phthalique ; g = acide benzoïque.										

acides nopinolacétiques. L'acide *trans* donne comme produit principal l' α -fenchène et l'acide *cis* fournit l'acide camphène-carboxylique. Dans les deux cas c'est donc le carbone situé en *trans* par rapport à l'hydroxyle qui a subi la migration 1-2, exclusivement pour le carbone méthylénique C₇ (transposition fenchylique), d'une façon prépondérante pour le carbone gem-diméthylé C₆ (transposition bornylique). Le facteur stéréo-électronique est ainsi le facteur prédominant de l'orientation de la transposition ; il n'est donc pas le facteur unique, puisqu'on trouve un peu de fenchène dans le mélange réactionnel de l'acide *cis* qui ne devrait pas en donner.

Partie expérimentale.

Les données du tableau I sont obtenues de la façon suivante :

5 g d'acide *trans*-nopinolacétique et 5 g de diluant éventuellement additionnés du catalyseur acide sont chauffés dans un ballon à distiller au bain d'air vers 200°-240°. On observe un dégagement gazeux en même temps que distille un mélange de terpènes et d'eau. La couche organique est décantée, séchée sur carbonate de potassium et redistillée sans fractionner.

Le mélange ainsi obtenu est analysé par chromatographie gazeuse sur une colonne de brique polyéthylène glycol (*), dans appareil Griffin George MK II, température de 140°, débit gazeux : 2 l/h d'azote, détecteur à fil de platine. Les proportions de constituants de chaque mélange analysé sont déterminées par mesure de l'aire des pics. L'identification est effectuée par comparaison des temps de rétention et spectres infra-rouges des produits élués avec ceux d'échantillons authentiques, d' α -pinène, de β -pinène et d' α -fenchène (**). Ce dernier obtenu par distillation fractionnée (sur une colonne à bande tournante — 30 plateaux théoriques) d'un mélange de fenchènes préparés d'après Wallach (^{4b}) présente les caractéristiques suivantes : E_{764} : 1580 ; n_D^{17} : 1,4747 ; $[\alpha]_D$: + 24°31 ; d_4^{20} : 0,8646. Le spectre infra-rouge est conforme à celui de la littérature (¹³).

L' α et le ζ -fenchène sont identifiés par les spectres infra-rouges des produits élués, conformes à ceux de la littérature (¹³).

Identification de l'acide camphène-carboxylique (XIII). — Le résidu de l'opération effectuée avec 1,5 g d'acide *cis*-nopinolacétique (XII b) en présence de 0,13 g d'acide *p*-toluène sulfonique et de 0,6 cm³ de quinoléine (ligne 13 du tableau I) est séparé en partie neutre et acide. Celle-ci (0,55 g) présente dans l'ultra-violet un $\lambda_{\max}^{\text{alcool}}$, 226 m μ , ϵ : 7 580. Par chromatographie sur colonne de silicagel (35 g) on isole des cristaux, F. 121°-124°, non déprimés par mélange avec le produit authentique (¹⁴), $\lambda_{\max}^{\text{alcool}}$, 225 m μ , ϵ : 14,420. Les spectres infra-rouges sont identiques.

L'analyse du résidu de la décarboxylation déshydratante de l'acide *trans*-nopinolacétique en présence de l'acide *p*-toluène sulfonique (ligne 5, tableau I) ne révèle pas la moindre trace d'acide camphène-carboxylique (absence totale d'un maximum d'absorption vers 225 m μ).

(*) Les colonnes de brique imprégnées de silicone ne se prêtent pas à cette analyse par suite de l'isomérisation du β -pinène qu'elles provoquent (voir M. VILKAS et N. A. ABRAHAM, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1651).

(**) Nous remercions vivement M. H. Felkin d'avoir aimablement mis à notre disposition son appareil de chromatographie gazeuse « Aerograph » pour recueillir les fractions éluées.

(¹³) PULKINEN, *Thèse*, Université d'Helsinki, 1956, pp. 61-62.

(¹⁴) G. DUPONT, R. DULOU et M^{lle} G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 1002.

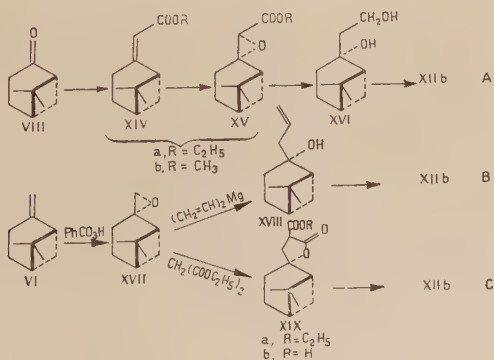
CHAPITRE III

Essais de synthèse indépendante de l'acide *cis*-nopinolacétique (XII b).

Pour que la stéréospécificité de la transposition de Wagner-Meerwein des deux acides nopinolacétiques diastéréoisomères soit entièrement démontrée, il faut prouver de façon indubitable la configuration stérique de chacun d'eux. A ce stade de notre travail elle ne repose que sur ce que l'on sait de la stéréosélectivité de l'addition des organo-métalliques aux composés carbonylés (règle de Cram) ⁽⁶⁾. Les méthodes physiques sont difficilement applicables ici en raison de la mobilité conformationnelle du squelette pinanique (cf. chapitre V). Il serait donc utile de préparer l'épimère le moins abondant de la réaction de Reformatsky, l'acide F. 121°-123° dénommé *cis*, par une autre réaction également stéréosélective.

Le présent chapitre relate les essais que nous avons effectués dans ce sens. Ils sont malheureusement restés infructueux, mais nous en décrivons quand même les principaux parce qu'ils ont abouti à la synthèse d'un certain nombre de dérivés jusqu'à présent inconnus des séries pinanique et fenchylique.

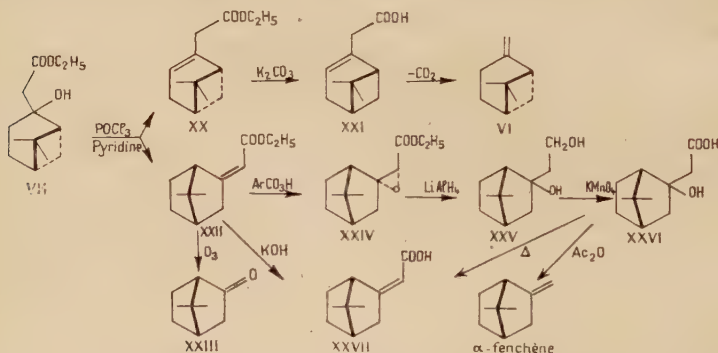
Trois voies ont été suivies, représentées par les suites de réactions A), B) et C).



Elles reviennent toutes les trois à fixer l'oxygène de l'hydroxyle sur une molécule possédant déjà un ou deux atomes de carbone de la chaîne latérale. Cet oxygène venait du côté le moins encombré, c'est-à-dire opposé au pont gem-diméthylé; les époxydes intermédiaires (XV)

et (XVII) et par suite le produit final (XII *b*) devront avoir la configuration indiquée ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$ *cis* par rapport à ce pont).

VOIE A. — Préparation du β -pinène-carboxylate d'éthyle (XIV *a*).
 — Le premier essai a été de déshydrater l'ester nopinolacétique (VII) (voir p. 962) obtenu par la réaction de Reformatsky sur la nopinone. La déshydratation se fait facilement par l'oxychlorure de phosphore-pyridine, seulement le produit n'est pas l'ester insaturé attendu, mais un mélange d'un ester transposé, l' α -fenchène-carboxylate d'éthyle (XXII) et un ester non transposé, l' α -pinène-carboxylate d'éthyle (XX). On sépare ces deux esters par saponification partielle, l'ester β - γ -insaturé étant plus facilement saponifié. L'ester $\alpha\beta$ -insaturé (XXII), qui reste dans la partie neutre, est identifié par ozonolyse en α -fenchocamphorone (XXIII) et l'acide (XXI) déjà connu⁽¹⁵⁾ par ses constantes physiques et sa décarboxylation en β -pinène. La formation de (XXII) s'explique par un processus de transposition du squelette identique à celui qui a été exposé dans l'Introduction (p. 962).



Avant d'essayer d'autres méthodes de préparation de l'ester β -pinène-carboxylique (XIV *a*), nous avons testé sur l' α -fenchène-carboxylate d'éthyle (XXII), que nous avons en main la suite de réactions A. Son époxydation par l'acide perbenzoïque est lente, comme pour tous les acides $\alpha\beta$ -insaturés⁽¹⁶⁾; elle est, par contre, facilement réalisable au moyen d'acide *p*-nitroperbenzoïque⁽¹⁷⁾ et donne l'ester glycidique (XXIV). Sa réduction par l'hydrure de lithium aluminium fournit le β -glycol (XXV)⁽¹⁸⁾ dont l'oxydation permanganique en milieu alcalin

⁽¹⁵⁾ R. T. ARNOLD et M. J. DANZIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 892.

⁽¹⁶⁾ W. R. WRAGG, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 911; D. SWERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1692.

⁽¹⁷⁾ M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1401.

⁽¹⁸⁾ Pour la réduction des esters glycidiques par l'hydrure de lithium aluminium voir V. M. MICOVIC et M. Lj. MIHAILOVIC, *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, 1955, **20**, 299.

conduit à l'acide α -fenchocamphorol acétique (XXVI). La structure de ce β -hydroxyacide est prouvée par sa décarboxylation en α -fenchène et par sa déshydratation en acide α -fenchène-carboxylique (XXVII).

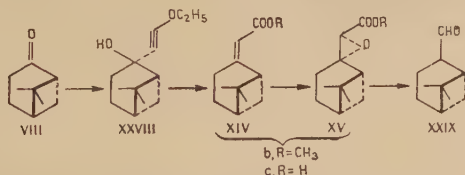
La possibilité de réaliser la suite de réactions étant ainsi établie dans la série fenchylique, nous avons repris nos essais de synthèse de l'ester β -pinène-carboxylique (XIV a).

Une autre voie possible était offerte par la méthode de Wittig (19). La nopinone, cétone assez encombrée, réagit difficilement avec le tri-



phényl phosphine méthylène ($R = CH_2$) avec un rendement de 25 p. 100 ; elle ne réagit plus du tout avec le triphényl phosphine acétate d'éthyle ($R = CH - COOC_2H_5$).

Par contre, nous avons réussi à synthétiser (XIV b) par réaction du magnésien de l'éthoxy-acétylène (20) sur la nopinone. L'éthoxy-éthynyl-carbinol intermédiaire (XXVIII) est converti par le méthanol (20a) en ester méthylique $\alpha\beta$ -insaturé. Cet ester est bien le β -pinène-carboxylate d'éthyle cherché (XIV a, CH_3 au lieu de C_2H_5) puisque : 1° par ozonolyse le sel de sodium de l'acide correspondant donne la nopinone ; 2° par chauffage cet acide (XIV c) se décarboxyle en pinènes.



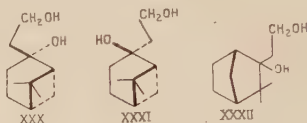
Essais de synthèse de l'acide cis-nopinolacétique (XII b) à partir du β -pinène-carboxylate de méthyle (XIV b). — Comme nous l'avons fait précédemment sur l' α -fenchène-carboxylate d'éthyle, (XIV b) est époxydé par l'acide *p*-nitroperbenzoïque en ester glycidique (XV b) dont la structure est confirmée par décarboxylation de l'acide glycidique (XV c) en myrtanal (XXIX). La réduction par l'hydrure de lithium aluminium de cet ester (XV b) fournit une substance incristallisable présumée être le β -glycol (XXX), que nous avons oxydé sans autre purification par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Dans les parties acides résultant de l'oxydation nous n'avons pas réussi à caractériser l'acide *cis*-nopinolacétique attendu (XII b).

(19) G. WITTIG et coll., *Ber. chem. Gesells.*, 1954, **87**, 1318 ; 1955, **88**, 1654 ; U. SCHÖLLKOFF, *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 260.

(20) I. HEILBORN et coll., *J. Chem. Soc.*, 1949, 1823 ; G. R. CLEMO et B. K. DAVIDSON, *ibid.*, 1951, 447 ; G. E. ARTH et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1715 ;

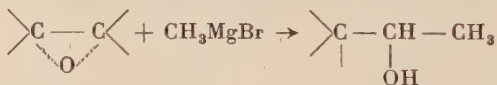
a) E. A. BRAUDE et O. H. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 1955, 320.

Nous avons alors essayé d'identifier le β -glycol dans le mélange incristallisable résultant de la réduction de l'ester glycidique. Ce diol, lorsqu'on le prépare par réduction de l'acide *cis*-nopinolacétique (XII *b*) au moyen de l'hydrure de lithium aluminium, se présente sous forme d'aiguilles F. 91°-92°. Une chromatographie du mélange en question n'a donné qu'une petite fraction cristalline, constituée par un diol de structure inconnue. Il est différent du diol attendu (XXX) ainsi que de son épimère (XXXI) préparé par réduction du *trans*-nopinolacétate de méthyle. Il diffère également du glycol (XXXII) de réduction du camphénolacétate d'éthyle (p. 981) dont on aurait pu concevoir la formation par transposition bornylique de (XII *b*).

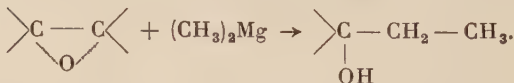


Les causes de cet échec sont vraisemblablement à imputer à une réduction anormale de l'ester glycidique qui doit conduire à un mélange d'alcools plus ou moins transposés ou déshydratés.

VOIE B. — Nous avons donc essayé de commencer avec l'époxyde du pinène (XVII) pour arriver à l'acide *cis*-nopinolacétique. Les magnésiens mixtes (par ex. CH_3MgBr) peuvent réagir avec les époxydes substitués dissymétriques, avec transposition de l'hydroxyle :



lorsque les magnésiens symétriques réagissent normalement ^(21 a) ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ :



A partir d'une solution de bromure de vinyl magnésium dans le tétrahydrofuranne ⁽²³⁾, nous avons préparé le divinyl magnésium par précipitation au moyen de dioxanne ⁽²⁴⁾. La solution ne contient que 0,014 atome de brome par mole de divinyl magnésium. Il réagit avec

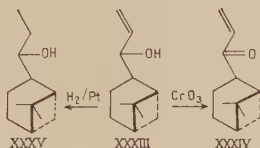
^(21) a) S. WINSTEIN et R. B. HENDERSON in ELDERFIELD, *Heterocyclic compounds*, Wiley, 1950, vol. 1, p. 55 ; b) p. 26.

⁽²²⁾ P. D. BARTLETT et C. M. BERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2683.

⁽²³⁾ H. NORMANT, *Comptes Rendus*, 1954, **239**, 1510 ; 1955, **240**, 440.

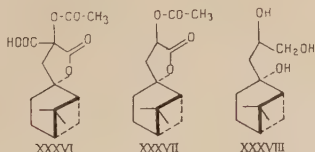
⁽²⁴⁾ W. SCHLENK et W. SCHLENK jr., *Ber. chem. Gesells.*, 1929, **62**, 920 ; C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 635.

l'époxy-2,10 pinane (XVII) mais au lieu de l'alcool tertiaire (XVIII) attendu, nous avons obtenu l'alcool secondaire (XXXIII) qui est identifié par l'indice d'acétylation et l'oxydation chromique en cétone éthylénique (XXXIV). L'hydrogénation de (XXXIII) donne l'éthyl myr-
tanol (XXXV).



VOIE C. — Cet essai avec l'époxyde du β -pinène ayant donc échoué, nous avons étudié la possibilité d'ouvrir l'époxy-pinane (XVII) par le malonate d'éthyle sodé. Ce réactif est connu pour réagir avec les époxydes en donnant des esters- γ lactones (^{21b}) (²⁵). Effectivement nous avons obtenu avec un rendement de 35 p. 100 l'ester-lactone (XIX a) hydrolysé par la potasse alcoolique en acide-lactone (XIX b).

Parmi le grand nombre d'essais effectués pour dégrader (XIX) en acide *cis*-nopinolacétique (XII b) le suivant est le plus important. Un dosage préliminaire nous a montré que l'acide-lactone (XIX b) consomme 1,119 mole de tétracétate de plomb par mole dans le toluène à chaud par oxydation de l'hydrogène mobile (²⁶). Nous n'avons pas pu obtenir à l'état pur l'acide acétoxy-lactone attendu (XXXVI), mais dans les parties neutres nous avons isolé 20 p. 100 de produit décarboxylé, l'acétoxy-lactone (XXXVII). Celle-ci est réduite en triol (XXXVIII), mais la dégradation de ce triol par le tétracétate de plomb ou par l'acide periodique ne conduit à rien de cristallisable, probablement à cause de transpositions du squelette au cours de cette suite d'opérations.



(²⁵) M. TIFFENEAU dans GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, vol. 6, p. 300.

(²⁶) Cf. O. DIMROTH et R. SCHWEIZER, *Ber. chem. Gesells.*, 1923, 56, 1375 ; G. W. K. CAVILL et D. H. SOLOMON, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4426.

Partie expérimentale.

Déshydratation de l'ester nopinolacétique distillé.

On mélange à froid 40 g d'ester nopinolacétique distillé dissous dans 180 cm³ de pyridine avec 48 g d'oxychlorure de phosphore dans 130 cm³ de pyridine. Après une nuit de repos et 1 heure de chauffage au bain-marie, on ajoute un excès d'eau et on extrait à l'éther. La couche étherée est lavée à l'acide chlorhydrique 10 p. 100, à l'eau et à la soude 10 p. 100 et séchée sur sulfate de soude anhydre. Après évaporation de l'éther, le mélange d'esters insaturés distille entre 55° et 75° sous 0,02 mm. Rendement : 30 g.

Fraction de tête (1 g; $E_{0,02}$: 55°-60°; $n_D^{19,5}$: 1,4350; $[\alpha]_D^{20}$: + 29°; $\lambda_{\max}^{\text{alcool}}$: 227,2 m μ ; ϵ : 4 160)

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,62; H, 9,92. — Calc. pour C₁₃H₂₀O₂ : C, 74,96; H, 9,68.

Fraction de cœur (13 g; $E_{0,02}$: 70°-72°; $n_D^{19,5}$: 1,4908; $[\alpha]_D^{20}$: + 79°; $\lambda_{\max}^{\text{alcool}}$: 228,5; ϵ : 10,870).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,23; H, 9,67. — Calc. pour C₁₃H₂₀O₂ : C, 74,96; H, 9,68.

La présence d'un hydroxy-ester en O₃ (voir plus loin) explique la mauvaise analyse de cette fraction.

Acide α -pinène-carboxylique, C₁₁H₁₆O₂ (XXI) et *α -fenchène-carboxylate d'éthyle*, C₁₃H₂₀O₂ (XXII). — On saponifie 26 g de l'ester insaturé non fractionné dans 50 cm³ de méthanol avec 50 cm³ d'une solution de carbonate potassium 2N dans le méthanol aqueux à 50 p. 100 (27) à reflux pendant 4 heures. On sépare la partie acide, qui cristallise partiellement en donnant 1,2 g d'un acide F. 138°-139° (éther de pétrole).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,23; H, 9,26. — Calc. pour C₁₁H₁₈O₃ : C, 66,64; H, 9,15.

Cet acide, de constitution inconnue, n'est pas l'acide α -fenchocamphorol acétique (XXVI) (voir plus loin).

La partie non cristallisable distille entre 103°-105° sous 0,15 mm. Rendement : 6 g; n_D^{22} : 1,4940; $[\alpha]_D^{20}$: + 14° (alcool : $c=5$). Ces constantes sont en accord avec celles de la littérature (15). On a l'acide α -pinène-carboxylique (XXI).

(27) G. E. ARTH et coll., *J. Amer. Chem.*, 1954, **76**, 1719.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,71 ; H, 8,98. — Calc. pour $C_{11}H_{16}O_2$: C, 73,30 ; H, 8,95.

La contamination par l'hydroxyacide cristallisé explique la faible teneur en C.

Il se décarboxyle par chauffage en donnant le β -pinène caractérisé par le spectre infra-rouge.

La partie neutre de la saponification partielle distille entre 70°-73° sous 0,1 mm. Rendement : 7,5 g ; $n_D^{19,7}$: 1,4990 ; $[\alpha]_j$: + 118°2 ; $\lambda_{\max}^{\text{alcool}}$: 229,8 m μ ; ϵ : 16,140.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,51 ; H, 9,47. — Calc. pour $C_{13}H_{20}O_2$: C, 74,96 ; H, 9,68.

On a l' α -fenchène-carboxylate d'éthyle (XXII).

Par ozonolyse prolongée une solution de 8 g d'ester dans le chloroforme donne 2,5 g d' α -fenchocamphorone (XXIII). E_{12} : 87°-90° ; F. 107°-110°⁽²⁸⁾ ; $[\alpha]_j$: - 41° ; F. non déprimé par échantillon authentique (*). Les spectres infra-rouges sont identiques.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,40 ; H, 10,49. — Calc. pour $C_9H_{14}O$: C, 78,21 ; H, 10,21.

Semicarbazone : F. 217°-220° ; $[\alpha]_j$: + 153° (CH_3COOH , $c = 10$)⁽²⁸⁾.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 61,99 ; H, 9,00 ; N, 21,72. — Calc. pour $C_{10}H_{17}ON_3$: C, 61,51 ; H, 8,78 ; N, 21,52.

Acide α -fenchène-carboxylique, $C_{11}H_{16}O_2$ (XXVII). — 2,5 g d' α -fenchène-carboxylate d'éthyle (XXII) saponifiés par la potasse alcoolique (1 g dissous dans 4 cm³ d'eau et 10 cm³ d'alcool) à reflux pendant 2 heures fournissent 2 g d'acide en plaques, F. 174°-175° ; $[\alpha]_j$: + 195°7 ; $\lambda_{\max}^{\text{alcool}}$: 223 m μ ; ϵ : 14,060.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,18 ; H, 8,86. — Calc. : C, 73,30 ; H, 8,95.

Son ozonolyse dans le chloroforme donne l' α -fenchocamphorone.

Epoxydation de l' α -fenchène-carboxylate d'éthyle en ester glycidique, $C_{13}H_{22}O_3$ (XXIV). — On agite magnétiquement pendant 48 heures 10,5 g d' α -fenchène-carboxylate d'éthyle (XXII) (0,05 mole) avec une suspension de 13 g d'acide *p*-nitroperbenzoïque (0,067 mole)⁽¹⁶⁾ dans le chloroforme-benzène (9 : 1). On filtre l'acide *p*-nitrobenzoïque formé ; le filtrat est lavé au carbonate de sodium, puis à l'eau, séché et

⁽²⁸⁾ Référence ⁽¹⁹⁾, p. 719.

(*) Nous remercions vivement MM. N. J. Toivonen et V. Mattinen pour l'envoi de cet échantillon.

le solvant évaporé. L'ester glycidique distille à 90° - 91° sous 0,17 mm ; $n_D^{27,8}$: 1,4750 ; $[\alpha]_D$: + 34°6.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,31 ; H, 9,13. — Calc. pour $C_{13}H_{22}O_3$: C, 69,61 ; H, 8,99.

Le spectre infra-rouge présente un doublet à $1\,755\text{ cm}^{-1}$ et $1\,732\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des esters glycidiques ⁽²⁹⁾.

Cet ester glycidique n'est pas hydrogéné même sous pression dans l'alcool ou dans l'acide acétique en présence d'oxyde de platine.

Acide α -fenchocamphorolacétique, $C_{11}H_{18}O_3$ (XXVI). — L'ester glycidique (XXIV) est réduit ⁽¹⁸⁾ par l'hydrure de lithium aluminium dans l'éther à l'ébullition en β -glycol (XXV). $E_{0,04}$: 97° - 100° . Ce glycol est oxydé en milieu aqueux par le permanganate de potassium en présence de carbonate de potassium ⁽³⁰⁾. La partie acide cristallise dans le benzène-éther de pétrole : F. 138° - 140° ; $[\alpha]_D$: + 23°4 (éthanol $c = 10$) ; hydrogène mobile (Zérévitinoff) 1,98 atome par mole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,94 ; H, 9,39. — Calc. p. 100 : C, 66,64 ; H, 9,15.

Par chauffage à feu nu, il se sublime un produit qui cristallise dans l'éther-éther de pétrole en plaques F. 174° - 175° non déprimé par mélange avec l'acide α -fenchène-carboxylique (XXVII). Les spectres sont identiques.

1 g d'acide est chauffé 3 heures avec 3 cm³ d'anhydride acétique. Après entraînement à la vapeur, on obtient dans la partie volatile, après séparation de la partie acide 0,1 g d' α -fenchène (E_8 : 45° - 46°) ; $[\alpha]_D$: + 42°3. Spectre infra-rouge identique à celui d'un échantillon authentique.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 87,81 ; H, 12,09. — Calc. pour $C_{10}H_{16}$: C, 88,16 ; H, 11,84.

On identifie aussi 0,2 g d'acide α -fenchène-carboxylique (XXVII) dans la partie volatile et encore 0,1 g dans la partie non volatile.

Éthoxy-éthynyl-2 nopinol, $C_{13}H_{20}O_2$ (XXVIII). — 19 g d'éthoxy-acétylène ⁽³¹⁾ (0,27 mole) dans 100 cm³ de benzène sont ajoutés à une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium (provenant de 6 g de magnésium (0,24 atome) dans 150 cm³ d'éther) en agitant et en refroidissant. A la fin de la réaction spontanée, on porte à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, on y ajoute en 30 minutes 22 g (0,16 mole) de nopinone dissoute dans 50 cm³ d'éther et chauffe à reflux

⁽²⁹⁾ H. H. MORRIS et R. H. YOUNG jr., *J. Amer. Chem.*, 1957, **79**, 3408.

⁽³⁰⁾ Cf. L'oxydation de l'alcool isobutylique en acide isobutylique, W. J. HICKING-BOTTOM, dans *Reactions of Organic Compounds*, Longmans, 1957, p. 135.

⁽³¹⁾ *Organic Syntheses*, vol. **34**, p. 46.

pendant 4 heures. On décompose avec une solution de chlorure d'ammonium. La couche organique est lavée à l'eau, séchée et évaporée. Le résidu distille entre 93°-97° sous 0,25 mm. Rendement : 23 g (70 p. 100 de la théorie par rapport à la nopinone). Après rectification on a $E_{0,25}$: 95°-96°; n_D^{18} : 1,4963; d_4^{15} : 1,0146; $[\alpha]_j$: + 6°; I. R. OH (3 340 cm^{-1}); — C \equiv C — (2 250 cm^{-1}).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,16; H, 9,56. — Calc. : C, 74,96; H, 9,68.

β -Pinène-carboxylate de méthyle, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (XIV b). — 3 g d'éthoxyéthynyl carbinol (XXVIII) sont ajoutés goutte à goutte en 30 minutes à 30 cm^3 de méthanol bouillant. Le chauffage est prolongé pendant 4 heures. Après évaporation du méthanol, l'ester distille entre 72°-73° sous 0,6 mm. Rendement : 2,3 g. n_D^{20} : 1,5012; d_4^{18} : 1,0128; $[\alpha]$: + 38°; $\lambda_{\text{max}}^{\text{alcool}}$: 231,5 $\text{m}\mu$; ϵ : 16,690; I. R. ester (1 712 cm^{-1}); — C = C — (1 636 cm^{-1}).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,09; H, 9,21. — Calc. : C, 74,19; H, 9,34.

Par saponification dans la potasse méthylique, on obtient l'acide correspondant qui est décarboxylé à l'état brut par chauffage au bain d'air vers 200° dans un ballon à distiller. La partie volatile redistillée et analysée par chromatographie en phase gazeuse contient 60 p. 100 de β -pinène, 30 p. 100 d' α -pinène et 10 p. 100 de limonène.

2 g du même acide sont convertis en sel de potassium par neutralisation en présence de phénolphthaléine, par la potasse méthanolique à 1 p. 100. L'ozonisation de cette solution à — 60° est complète (*) au bout de 30 minutes (100 litres à l'heure d'ozone à 5 p. 100). Après décomposition de l'ozonide par l'iodure de potassium et traitement usuel (voir p. 965) on obtient 1 g de nopinone identifiée par ses constantes physiques, sa semicarbazone et son spectre infra-rouge.

Ester glycidique, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (XV b). — On prépare l'ester glycidique au moyen d'acide *p*-nitroperbenzoïque de la même façon que pour l' α -fenchène-carboxylate d'éthyle (cf. p. 977). $E_{0,5}$: 83°-84°; n_D^{18} : 1,4873; d_4^{18} : 1,0576; $[\alpha]_j$: + 4°4; I. R. doublet caractéristique des esters glycidiques (1 756 cm^{-1}) et (1 726 cm^{-1}) (29).

3,5 g d'ester glycidique sont convertis en acide d'après (32). On traite l'ester par de la soude alcoolique préparée à partir de 0,46 g de sodium dans 8 cm^3 d'alcool et 2 cm^3 d'eau, une nuit à température ambiante. L'acide chauffé vers 200° en présence de quinoléine, se décarboxyle.

(*) Nous avons remarqué que l'ozonisation du sel de potassium d'un acide $\alpha\beta$ -éthylénique est plus rapide que celle de son ester (p. 977).

(32) *Organic Syntheses*, vol. 24, p. 87.

Après acidification du mélange réactionnel, on extrait à l'éther et sépare en parties acide et neutre; celle-ci distille entre 86°-89° sous 10 mm. n_D^{19} : 1,4821; $[\alpha]_j$: + 25°4; $[\alpha]_b$: + 88°; semicarbazone : 170°-171°; $[\alpha]_j$: - 6°. Ce distillat est identifié au *trans*-myrtanal (XXIX) par comparaison des constantes physiques ⁽³³⁾, de celles de semicarbazone et du spectre infra-rouge avec un échantillon de myrtanal préparé par isomérisation de l'époxy-2,10 pinane au moyen de chlorure de zinc ⁽³⁴⁾.

L'ester glycidique (XV *b*) par réduction avec l'hydrure de lithium aluminium dans l'éther à froid donne un mélange de glycols $E_{0,5}$: 110°-117° (Zérevitinoff, 1,87 H mobile par mole; indice d'acétyle, 1,46 OH acétylable par mole) qui contient 55 p. 100 d' α -glycol (dosage par le méta-periodate de sodium) ⁽³⁵⁾. Son oxydation par le permanganate de potassium en milieu alcalin (voir p. 978) n'a pas donné de partie acide cristallisable.

La chromatographie de 0,8 g de ce mélange a été effectuée sur alumine de force III-IV selon Brockmann ⁽³⁶⁾. La majeure partie du produit sort avec le benzène à l'état d'huile incristallisable; l'éther anhydre élue 100 mg de cristaux, F. 144°-145° après recristallisation dans éther-éther de pétrole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,02; H, 10,77. — Calc. pour $C_{11}H_{20}O_2$: C, 71,69; H, 10,94.

β -glycols, $C_{11}H_{20}O_2$ (XXX), (XXXI) et (XXXII). — 1 g d'acide *cis*-nopinolacétique (XII *b*) converti en ester méthylique par l'action du diazométhane est ensuite réduit à froid par 0,3 g d'hydrure de lithium aluminium dans 30 cm³ d'éther à froid. Après traitement usuel (*) on obtient 0,7 g de glycol (XXX) qui cristallise dans l'éther-éther de pétrole en aiguilles. F. 91°-92°5. $[\alpha]_j$: 0° (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,47; H, 10,82. — Calc. : C, 71,69; H, 10,94.

Le même traitement sur 0,8 g d'acide *trans*-nopinolacétique (XII *a*) donne le glycol épimère (XXXI) qui cristallise dans l'éther-éther de pétrole en aiguilles. F. 86°-88°. $[\alpha]_j$: + 8°2.

⁽³³⁾ Cf. A. KERGOMARD et C. SANDRIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1260.

⁽³⁴⁾ M. FAIDUTTI, *Comptes Rendus*, 1929, **189**, 854; B. A. ARBUZOW, *Chem. Zentral.*, 1939, II, 1079.

⁽³⁵⁾ S. SIGGIA, *Quantitative Organic Analysis via functional groups*, Wiley, 1949, p. 8.

⁽³⁶⁾ H. BROCKMANN et H. SCHODDER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1941, **74**, 73.


(*) Le complexe et l'excès d'hydrure sont détruits par addition successive de n cm³ d'eau, n cm³ de soude 15 p. 100 et $3n$ cm³ d'eau (pour n g d'hydrure), ce qui précipite l'alumine dans une forme cristalline facile à essorer (V. M. MIKOVIC et M. L. MIHAJLOVIC, *J. Org. Chem.*, 1953, **18**, 1192).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,72 ; H, 10,89. — *Calc.* : C, 71,69 ; H, 10,94.

Le camphénilolacétate d'éthyle préparé par la réaction de Reformatsky sur la camphénilone, se réduit de la même façon. Le produit cristallise dans l'éther-éther de pétrole. F. 97°-89°. $[\alpha]_D$: — 1°2 (alcool $c=10$). On a le β -glycol (XXXII).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,56 ; H, 10,87. — *Calc.* : 71,69 ; H, 10,94.

Les points de fusion des mélanges deux à deux de ce trois glycols sont notablement déprimés.

Époxy-2,10 pinane, $C_{10}H_{16}O$ (XVII). — On convertit le β -pinène (VII) en son époxyde au moyen d'acide perbenzoïque dans éther (^{36a}). Rendement : 89 p. 100. $[\alpha]_D$: + 7°8 ; n_D^{18} : 1,4790 ; d_4^{19} : 0,9756 ; I. R. — C — C — (1261 cm^{-1}) (³⁷).


Divinyl magnésium. — Le magnésien du bromure de vinyle, préparé d'après Normant (²³) sur 107 g de bromure dans 400 cm^3 de tétrahydrofurane sous atmosphère d'azote est précipité du bromure de magnésium par addition de 220 cm^3 de dioxanne en agitant (²⁴). Après centrifugation, la solution brun clair de divinyl magnésium (1,07 normal — dosage par acidimétrie — rendement : 46 p. 100 par rapport au bromure de vinyle) contient 0,014 atome de brome (dosage par argentimétrie) par mole de divinyl magnésium.

Vinyl myrtanol, $C_{12}H_{20}O$ (XXXIII). — On ajoute goutte à goutte 250 cm^3 de cette solution de divinyl magnésium à une solution de 30 g d'époxyde de β -pinène dans 50 cm^3 de tétrahydrofurane porté à reflux sous atmosphère d'azote. L'addition est suivie par 3 heures de reflux. On décompose le complexe de magnésien par 300 cm^3 de chlorure d'ammonium à 20 p. 100. On extrait à l'éther et sèche sur sulfate de soude. Après évaporation de l'éther, le résidu distille à 48°-50° sous 0,02 mm. Rendement : 28,7 g. $[\alpha]_D$: — 27°6 ; n_D^{16} : 1,4990 ; d_4^{18} : 0,9788 ; I. R. OH (3 316 cm^{-1}) et — CH=CH₂ (1 645 cm^{-1} et 890 cm^{-1}). Indice d'acétyle : 1,09 OH acétylable.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 79,40 ; H, 11,21. — *Calc.* : C, 79,94 ; H, 11,18.

Oxydation chromique en (XXXIV). — On agite une nuit à température ambiante un mélange de 3,2 g de vinyl myrtanol dissous dans 30 cm^3 d'acide acétique avec 1,2 g d'acide chromique dissous dans le

(^{36a}) N. PRILESHAJEW et coll., *Chem. Zentral.*, 1929, II, 2556 ; 1934, II, 2386.

(³⁷) L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molecules*, Methuen, 1958,

minimum d'eau. On dilue le mélange avec l'eau et on l'extrait à l'éther. La couche éthérée est lavée à la soude 10 p. 100, séchée et après évaporation de l'éther le résidu distille à 52°-60° sous 0,15 mm. Rendement : 1 g. $\lambda_{\text{max}}^{\text{alcool}}$: 246 m μ ; ϵ : 5 694.

Éthyl myrtanol, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (XXXV). — 5 g de vinyl myrtanol (XXXIII) sont hydrogénés dans 150 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams aux température et pression ambiantes. L'absorption d'hydrogène s'arrête après 30 minutes à 33 cm³ (0,86 mole par mole). Après filtration et évaporation du solvant on obtient 4 g d'un liquide visqueux. $E_{0,2}$: 66°-69°; $[\alpha]_j$: — 18°; $n_D^{16,5}$: 1,4912; d_4^{20} : 0,9794.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,59; H, 12,21; C, 79,06; H, 12,16.

Ester-lactone, $\text{C}_{15}\text{O}_{22}\text{O}_4$ (XIX a). — On ajoute goutte à goutte 47,5 g (0,3 mole) d'époxyde du β -pinène (XVII) à une solution chaude et agitée de malonate d'éthyle sodé (0,33 mole) (7,5 g de sodium, 52,8 g de malonate et 200 cm³ d'alcool absolu). Après une nuit à reflux, on évapore la majeure partie de l'alcool sous vide partiel et dilue avec 600 cm³ d'eau glacée. La partie organique est extraite à l'éther, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de soude. Elle distille après une tête importante de malonate d'éthyle (35 g, $E_{0,2}$: 33°-37°) entre 137°-140° sous 0,1 mm. Rendement : 24 g (33 p. 100 de la théorie). $[\alpha]_j$: — 12°0; $n_D^{16,5}$: 1,4880; d_4^{19} : 1,1012; I. R. γ -lactone (1 780 cm⁻¹); ester (1 740 cm⁻¹); OH (3 500 cm⁻¹) (faible); hydrogène mobile (Zérévitinoff) 0,909 atome par mole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,34; H, 8,22. — Calc. : C, 67,64; H, 8,33.

Elle se solidifie partiellement en un solide cristallin qui est essoré, lavé avec du chloroforme. F. 108°-111°; $[\alpha]_j$: — 3°8.

Anal. : Tr. p. 100 : 67,52; H, 8,52. — Calc. : C, 67,64; H, 8,33. C'est vraisemblablement l'un des deux diastéréo-isomères possibles.

Acide-lactone, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (XIX b). — 5 g d'ester-lactone (XIX a) par saponification au moyen de potasse alcoolique donnent 4 g d'acide-lactone (XIX b). F. 140°-142° après recristallisation dans l'éther-éther de pétrole. $[\alpha]_j$: — 12°8; I. R. γ -lactone (1 762 cm⁻¹) (*); COOH (1 727 cm⁻¹) et (1 715 cm⁻¹); hydrogène mobile (Zérévitinoff) 2,02 atomes par mole.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,40; H, 7,76. — Calc. : C, 65,53; H, 7,61.

Acétoxy-lactone, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (XXXVII). — A une suspension bouillante de 5 g d'acide-lactone (0,021 mole) (XIX b) dans 50 cm³ de toluène, on ajoute petit à petit 9,3 g de tétracétate de plomb en agitant magnétique-

(*) Fréquence abaissée par rapport à celle de l'ester-lactone (XIX a), vraisemblablement par liaison hydrogène intramoléculaire.

ment. Après chaque addition, il y a un vigoureux dégagement gazeux et la solution devient claire. Presque à la fin de l'addition, le diacétate de plomb précipite. Après 10 minutes à reflux, on refroidit et essore le précipité (9,5 g). Le filtrat est lavé à la soude 10 p. 100, et séché sur sulfate de soude. Le résidu (5 g) après évaporation du toluène se cristallise dans l'éther-éther de pétrole. F. 117°-119°; I. R. γ -lactone (1 783 cm^{-1}) et ester (1 748 cm^{-1}).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,38; H, 804. — Calc. : C, 66,64; H, 7,99.

Triol, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (XXXVIII). — 1,5 g d'acétoxy-lactone (XXXVII) est agité avec une suspension de 0,8 g d'hydruure de lithium aluminium dans l'éther pendant une nuit. Après décomposition du complexe et de l'excès d'hydruure par la glace la partie organique extraite à l'éther cristallise dans l'éther-éther de pétrole. F. 124°-126°. Rendement : 1,0 g; H mobile (Zérevitinoff) 2,98 atomes par mole; indice d'acétyle, 1,98 OH acétylable.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,34; H, 10,37. — Calc. : C, 67,25; H, 10,35.

La dégradation de ce triol soit par traitement du tétracétate de plomb suivi d'oxydation par l'oxyde d'argent, soit au moyen de periodiate de sodium-permanganate de potassium ⁽³⁸⁾ ne nous a pas donné de produit cristallisable.

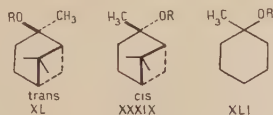
DEUXIÈME PARTIE

PINANOLS-2 CIS ET TRANS

CHAPITRE IV

Leur obtention et celle de leurs *p*-nitrobenzoates.

Parmi les autres dérivés du pinène, les pinanols-2 (XXXIX *a*, XL *a*) présentent la même stéréochimie que celle des acides nopinolacétiques :



a, R = H

b, R = $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(p)$.

⁽³⁸⁾ R. U. LEMIEUX et E. VON RUDLOFF, *Canad. J. Chem.*, 1955, 33, 1701.

Une étude de ces composés a été entreprise pour vérifier la stéréospécificité de la transposition de Wagner-Meerwein (voir Introduction).

Lipp ⁽³⁹⁾ a obtenu un de ces isomères parmi les produits d'oxydation permanganique du pinane. Fisher l'a également obtenu par réduction de l'hydroperoxyde de *cis*-pinane ⁽⁴⁰⁾. Ces modes d'obtention permettent de lui attribuer la configuration *cis* (XXXIX *a*) ⁽⁴¹⁾. Récemment Vilkas, Dupont et Dulou ⁽⁴²⁾ ont préparé le *cis*-pinanol avec un bon rendement par réduction de l'époxyde du β -pinène confirmant ainsi sa configuration stérique. Dans ce travail il a été préparé par une légère modification de cette méthode.

Le *trans*-pinanol-2 (XL *a*) fut obtenu par Wallach ⁽⁴³⁾ et par Lipp ⁽⁴⁴⁾, par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la nopinone. Néanmoins le rendement n'était pas bon. Avec du bromure de méthylmagnésium nous n'avons obtenu qu'un rendement de 25 p. 100 dans les meilleures conditions, c'est-à-dire à -60° et en milieu concentré ⁽⁴⁵⁾. Nous avons réussi à améliorer le rendement jusqu'à 55 p. 100 par utilisation du méthyl lithium ⁽⁴⁶⁾ à -60° ; il n'était que de 17 p. 100 en opérant à 0° .

Aucun dérivé de ces pinanols n'avait encore été préparé. Tous les essais ont conduit à l'isomérisation ⁽⁴⁷⁾. Par contre nous avons réussi à obtenir leurs *p*-nitrobenzoates par réaction du chlorure de *p*-nitrobenzoyl sur les pinanols potassés. Le fait que les deux *p*-nitrobenzoates fournissent du β -pinène par solvolysé (voir chapitre V) montre que pendant leur préparation, il n'y a pas eu transposition du squelette.

Nous avons également préparé le *p*-nitrobenzoate de méthyl-1 cyclohexyle (XLI *b*) (voir partie expérimentale) afin de pouvoir comparer entre elles les vitesses de solvolysé de ces trois esters d'alcools tertiaires.

Le tableau II donne leurs points de fusion, caractérisés par un comportement identique après la fusion — resolidification par suite d'une décomposition en acide *p*-nitrobenzoïque et fusion ultérieure de celui-ci.

⁽³⁹⁾ A. LIPP, *Ber. chem. Gesells.*, 1923, **56**, 2098.

⁽⁴⁰⁾ G. S. FISHER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3675.

⁽⁴¹⁾ C. S. BARNES, *Austral. J. Chem.*, 1958, **11**, 134.

⁽⁴²⁾ M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 1329 (Dans leur note ils désignaient à tort le *cis*-pinanol par le terme « *trans*-méthylpinol »).

⁽⁴³⁾ O. WALLACH, *Ann. der Chem.*, 1907, **356**, 239; 1908, **360**, 88.

⁽⁴⁴⁾ M. LIPP et H. STEINBRINK, *J. Prakt. Chem.*, 1937, **149**, 107.

⁽⁴⁵⁾ R. HAMELIN, *Thèse Paris*, 1960; *Comptes Rendus*, 1959, **249**, 1766.

⁽⁴⁶⁾ G. WITTIG dans *Newer methods of preparative Organic Chemistry*, Interscience, 1948, p. 586; E. A. BRAUDE dans *Progress in Organic Chemistry*, Butterworths, 1955, **3**, 189.

⁽⁴⁷⁾ W. D. BURROWS et R. H. EASTMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 245.

TABLEAU II

<i>p</i> -nitrobenzoate de	F.	Température de resolidification	Refond à
<i>Cis</i> -pinanyle	117°-120°	120°	230°-234°
<i>Trans</i> -pinanyle	108°-109°	120°-122°	230°-232°
Méthyl-1 cyclohexyle	113°-114°	195°	230°-232°

Partie expérimentale.

Cis-pinanol-2, $C_{10}H_{18}O$ (XXXIX *a*). — On réduit une solution de 50 g d'époxyde du β -pinène (VI) dans 100 cm³ d'éther par addition lente à une suspension de 7,5 g d'hydruure de lithium aluminium dans 500 cm³ d'éther. Après agitation pendant 12 heures à température ambiante, l'excès d'hydruure est décomposé par l'eau glacée et la solution éthérée évaporée. Le résidu qui solidifie est séché sur plaque poreuse. Rendement 27,0 g (54 p. 100 de la théorie). On recristallise dans le méthanol aqueux. F. 78°-79°; $[\alpha]_D^{20}$: — 22°; I. R. OH (3 600 cm⁻¹) et (3 420 cm⁻¹).

Méthyl lithium. — On le prépare dans l'éther d'après Gilman⁽⁴⁸⁾ sous atmosphère d'azote, mais en opérant avec du lithium dispersé⁽⁴⁹⁾. Rendement : 88 p. 100 par rapport à l'iodure de méthyle.

Trans-pinanol-2, $C_{10}H_{18}O$ (XL *a*). — A une solution décantée de méthyl lithium (0,32 mole) dans 250 cm³ d'éther refroidie à — 60°, on ajoute goutte à goutte et en agitant 27,6 g de nopinone (VIII) (0,2 mole) dissous dans 50 cm³ d'éther. On laisse revenir à la température ambiante durant 24 heures. Le complexe est décomposé par l'eau, extrait à l'éther; l'extrait est séché et évaporé. Le résidu qui cristallise est séché sur porcelaine poreuse. Rendement : 17 g (55 p. 100 de la théorie). F. 59°-60°; $[\alpha]_D^{20}$: — 3°; I. R. OH (3 590 cm⁻¹) et (3 410 cm⁻¹).

p-nitrobenzoate de *cis*-pinanyle, $C_{17}H_{21}O_4N$ (XXXIX *b*). — 1,33 g de potassium (0,033 atome) est dispersé par secouage à la main dans 100 cm³ de toluène. Après refroidissement on ajoute 5,1 g de *cis*-pinanol (0,033 mole) en agitant magnétiquement. On fait bouillir jusqu'à ce que

(48) H. GILMAN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1252; voir aussi T. D. PERRINE et H. RAPOPORT, *Analyt. Chem.*, 1948, **20**, 635.

(49) P. D. BARTLETT et E. B. LEFFERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2805.

le métal soit complètement dissous (1 heure). On ajoute petit à petit avec une pipette cette solution encore chaude à une solution agitée et refroidie de 6,1 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyle (0,033 mole) dans 50 cm³ de benzène. Le précipité de chlorure de potassium commence à apparaître au bout de 15 minutes. Après une nuit de repos, on lave à la soude 10 p. 100 et à l'eau. On sèche et évapore le solvant à froid sous vide à trompe à eau, en agitant magnétiquement. On reprend le résidu par 400 cm³ d'éther, filtre l'insoluble et évapore à froid l'éther du filtrat en tirant sous vide à trompe à eau. Après lavage au méthanol du résidu cristallin il reste 7,1 g (72 p. 100 de la théorie) de cristaux de *p*-nitrobenzoate. Recristallisation dans l'acétone en évitant un chauffage prolongé. Il fond à 117°-120°, se solidifie immédiatement et refond à 230°-234°. $[\alpha]_D^{20}$: 0°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,61 ; H, 6,99 ; N, 4,99. — Calc. : C, 67,31 ; H, 6,98 ; N, 4,62.

p-nitrobenzoate de *trans*-pinanyle, C₁₇H₂₁O₄N (XL b). — On suit le même mode opératoire que précédemment avec le *trans*-pinanol. On obtient le *p*-nitrobenzoate avec un rendement de 70 p. 100. Recristallisé dans le méthanol, il fond à 108°-109° ; se solidifie à 120°-122° et refond à 230°-232°. $[\alpha]_D^{20}$: — 808.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,31 ; H, 6,90 ; N, 4,74. — Calc. : C, 67,31 ; H, 6,98 ; N, 4,62.

p-nitrobenzoate de méthyl-1 cyclohexyle, C₁₄H₁₇O₄N (XLI b). — Deux méthodes ont été suivies :

MÉTHODE 1. — On ajoute goutte à goutte en agitant une solution de 34 g de cyclohexanone (0,35 mole) dissous dans 100 cm³ d'éther à une solution décantée et refroidie de 0,35 mole de méthyl lithium (voir p. 985) dans 200 cm³ d'éther. Après l'addition, on fait refluer pendant 15 minutes. On refroidit dans la glace et on y ajoute en une seule fois une solution de 65,1 g (0,35 mole) de chlorure de *p*-nitrobenzoyle dissous dans 200 cm³ d'éther et 50 cm³ de benzène. On porte à reflux le mélange pendant 15 minutes. Après refroidissement, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. La couche organique, séchée et libérée des solvants se solidifie en masse rouge qui par cristallisation dans l'éther de pétrole donne 8 g de cristaux jaunes (8,8 p. 100 de la théorie). F. 113°-114° ; se resolidifie vers 195° et refond à 230°-232°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,78 ; H, 6,53 ; N, 5,51. — Calc. : C, 63,86 ; H, 6,51 ; N, 5,32.

MÉTHODE 2 (50). — On ajoute à une suspension de 8,4 g d'acide *p*-nitrobenzoïque (0,05 mole) dans 230 cm³ de pyridine anhydre, 19 g

(50) Cf. J. H. BREWSTER et C. J. CIOTTI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 6214.

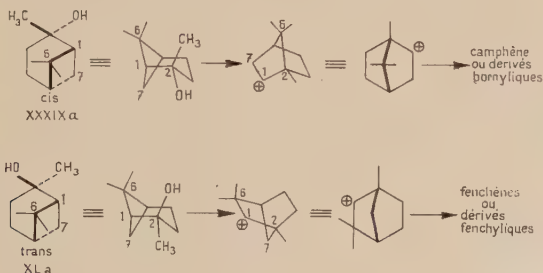
de chlorure de tosyle (0,1 mole) en agitant. Tout se dissout et le mélange devient homogène. On ajoute à cette solution 5,7 g de méthyl-1 cyclohexanol (XLI a) (0,05 mole) (préparé par l'action du bromure de méthyl magnésium sur la cyclohexanone) en agitant. Au bout de 30 minutes un précipité commence à apparaître. Sans filtrer, on ajoute 1 litre d'eau glacée et on essore le précipité. Le précipité est extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé à l'acide sulfurique 10 p. 100 puis à l'eau et à la soude 10 p. 100 et à l'eau. On sèche sur sulfate de soude et on évapore l'éther. Le *p*-nitrobenzoate qui précipite (1,8 g; 13,2 p. 100 de la théorie) est recristallisé dans l'éther de pétrole. F. 113°-114°, non déprimé par mélange avec les cristaux obtenus par la méthode précédente.

CHAPITRE V

Solvolyse des *p*-nitrobenzoates de pinanyle.

Les configurations attribuées aux deux pinanols peuvent être tenues pour certaines en raison des différents modes de préparation de chacun d'eux (voir chapitre IV). De plus elles ont été récemment confirmées par Hückel ⁽⁵¹⁾ sur la base du comportement chromatographique d'un mélange de ces deux alcools : le *trans*-pinanol (XL a), dont l'hydroxyle est plus encombré, est élué le premier d'une colonne d'alumine.

Si leur transposition de Wagner-Meerwein est stéréospécifique, à partir du *cis*-pinanol (XXXIX a) on devrait obtenir du camphène ou des dérivés bornyliques ; à partir de l'isomère *trans* des terpènes fenchyliques.



⁽⁵¹⁾ W. HÜCKEL et E. GELCHSHEIMER, *Ann. der Chem.*, 1959, **625**, 12. Ils désignent le *cis* et le *trans*-pinanols respectivement par « pinenhydrat » et « methylnopinol ».

En fait il est difficile de réussir ces transpositions stéréospécifiques en travaillant sur les alcools eux-mêmes. Deux tentatives dans ce sens ont été publiées récemment pendant que notre travail était en cours, l'une par Burrows et Eastman (⁴⁷), l'autre par Hüchel et Gelchsheimer (⁵¹). Les auteurs américains ont traité les deux pinanols par l'anhydride acétique et ont obtenu 40-50 p. 100 d'acétate de fenchyle à partir du *trans* et 5 p. 100 d'acétate de bornyle, accompagné d'acétate de terpényle et d'hydrocarbures non identifiés à partir du *cis*. Le sel de magnésium de celui-ci traité par l'anhydride acétique donne 40-50 p. 100 d'acétate de bornyle ; l'expérience analogue avec l'isomère *trans* n'est pas décrite.

Hüchel traite les deux pinanols par une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre, le *trans* donne du chlorure de fenchyle et du chlorhydrate de pinène ; le *cis* donne un mélange d' α -pinène, limonène,

TABLEAU III

Étude des produits de la solvolysé.

	Produits volatils						Non volatils	
	Rendement p. 100	Composition p. 100					Rendement p. 100	
		β -pinène	α -pinène	α -fenchène ou camphène	Limonène	Esters	<i>p</i> -nitrobenzoate de	
							bornyle	fenchyle
<i>p</i> -nitrobenzoate								
Acétolysé (a) :								
<i>cis</i> -pinanyle . . .	78	8,8	68	4,5	12	6,4	10	
Solvolysé neutre (b) :								
<i>cis</i> -pinanyle . . .	80	11	85	1	3		10	
<i>trans</i> -pinanyle . . .	70	60	40					14
Solvolysé acide (c) :								
<i>cis</i> -pinanyle . . .	85	16	75	1	8		1,2	

(a) Acide acétique, anhydride acétique et acétate de sodium, 24 heures à froid.
 (b) Acétone-eau (9 : 1) et bicarbonate de sodium en excès, 2 heures à 50°.
 (c) Acétone-eau (9 : 1) et acide perchlorique, 1 heure à froid.

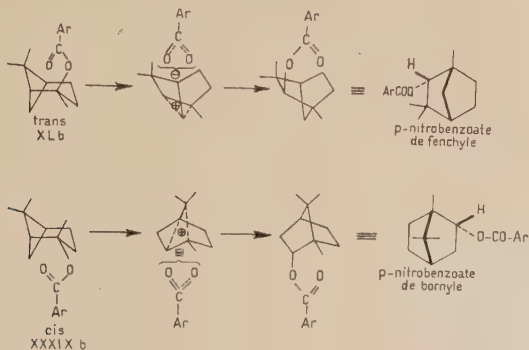
chlorhydrate de limonène, chlorures de bornyle et de fenchyle. Ces isomérisations sont plus difficiles à interpréter du point de vue stéréochimique puisqu'elles sont le résultat de deux ou même trois réactions successives, à savoir remplacement d'hydroxyle par le chlore suivi de transposition, ou bien déshydratation en pinène, fixation d'acide chlorhydrique et transposition. On ignore tout de la configuration des chlorhydrates de pinène intermédiaires ; leur formation, même transitoire, n'est d'ailleurs pas certaine.

Pour ces raisons il nous a paru intéressant d'étudier les transpositions au cours de la solvolysé d'esters de ces pinanols plus stables que les esters chlorhydriques à savoir les *p*-nitrobenzoates.

5 g de *p*-nitrobenzoate sont traités comme indiqué en note dans le tableau III. Le mélange réactionnel est séparé après extraction en parties volatiles et fixes par entraînement à la vapeur.

L'analyse par chromatographie gazeuse montre que les parties volatiles sont constituées essentiellement d'hydrocarbures non transposés (pinènes) et dans le cas de l'acétolysé d'un mélange d'hydrocarbures, d'acétate de bornyle, de fenchyle et de terpényle ce qui est peu concluant du point de vue stéréochimie de la transposition. Par contre dans les parties non entraînables à la vapeur d'eau nous avons pu caractériser environ 10 à 14 p. 100 de *p*-nitrobenzoate transposé avec stéréospécificité totale, le *p*-nitrobenzoate *cis* donnant le *p* nitrobenzoate de bornyle et l'épimère *trans* donnant le *p*-nitrobenzoate de fenchyle. La solvolysé catalysée par acide perchlorique diminue considérablement la quantité de *p*-nitrobenzoate transposé.

On peut interpréter ce résultat en postulant la formation intermédiaire de paires d'ions ⁽⁵²⁾, grâce auxquelles la stéréospécificité de la réaction est assurée par un processus de « retour interne » ⁽⁵²⁾.



⁽⁵²⁾ S. WINSTEIN et K. C. SCHREIBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2165 ; S. WINSTEIN, *XIV^e Congrès International de Chimie, Zürich, 1955, Experientia*, suppl. II, p. 149.

Cinétique de la solvolysé.

Le *p*-nitrobenzoate de *cis*-pinanyle est hydrolysé dans l'acétone aqueuse environ 35 fois plus vite que son épimère *trans* (temps de demi-réaction respectivement 40 minutes et 1 400 minutes) dans ces conditions le *p*-nitrobenzoate de méthyl-1 cyclohexyle est tout à fait inerte. On serait tenté d'attribuer cette facilité d'hydrolyse à une participation de carbone voisin, à savoir l'agrandissement du cyclobutane par migration, soit du carbone 6, soit du carbone 7, la première étant plus rapide. Mais l'analyse des produits de la réaction montre qu'il n'en est rien, puisque la majorité du produit de la solvolysé est constituée de pinènes non transposés. Dans la solvolysé des nopinols (XLII) la participation par



redressement du pont est également à peine perceptible⁽⁵³⁾. Il faut donc chercher ailleurs les raisons de cette réactivité accrue et c'est pourquoi nous avons entrepris de la mesurer dans une étude cinétique.

Nous nous sommes d'abord assuré du mécanisme de la coupure de ces esters par deux expériences témoins. Dans les conditions de solvolysé, les pinanols ne sont pas hydrolysés. Ce fait montre que la solvolysé de ces *p*-nitrobenzoates ne se fait pas par l'intermédiaire des pinanols, mais que c'est la liaison O-alcoyle qui se coupe. Ceci est confirmé par le fait que par méthanolyse (méthanol absolu) on obtient les éthers méthyliques de ces pinanols et la quantité théorique d'acide *p*-nitro-

TABLEAU IV

<i>p</i> -nitrobenzoate de	Concentration initiale [M]	$k_1 \text{ sec}^{-1}$
<i>trans</i> -pinanyle	10^{-2}	$8,43 \cdot 10^{-6}$
<i>trans</i> -pinanyle	10^{-4}	$8,05 \cdot 10^{-6}$
<i>cis</i> -pinanyle	10^{-2}	$2,76 \cdot 10^{-4}$
<i>cis</i> -pinanyle	10^{-4}	$3,22 \cdot 10^{-4}$

⁽⁵³⁾ S. WINSTEIN et N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3054.

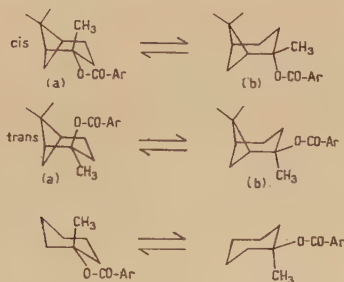
benzoïque (⁵⁴). Une coupure O-acyle éventuelle aurait conduit aux pinanols et au *p*-nitrobenzoate de méthyle.

Les résultats de nos mesures sont reportés dans le tableau IV qui donne les constantes du premier ordre pour les deux *p*-nitrobenzoates dans l'acétone aqueuse à 90 p. 100 à 49°6.

Dans ces conditions l'hydrolyse du *p*-nitrobenzoate de méthyle-1 cyclohexyle est trop lente pour être mesurée.

*Interprétation des résultats,
conformations des esters de pinanyle.*

Les dérivés du pinène peuvent exister sous deux conformations possibles (⁴¹) (⁵⁵).



On peut admettre deux postulats : 1) l'élimination d'acide *p*-nitrobenzoïque avec un hydrogène du carbone 3 pour donner l' α -pinène (élimination endocyclique) est favorisée par rapport à l'élimination exocyclique ; 2) elle se fait de préférence dans une conformation *trans* diaxiale du groupe ester et de l'hydrogène partants.

Ces deux postulats sont justifiés : 1) par ce que l'on sait de la stabilité relative des doubles liaisons exo- et endo-cycliques (⁵⁶) et par l'énergie de conjugaison avec le cyclobutane plus grande pour l' α -pinène que pour le β -pinène (²) (⁵⁷) ; 2) cette élimination possède un caractère E_2 plutôt que E_1 , avec intervention du solvant. S'il se formait un carbonium libre en C_2 au cours de la solvolysse on n'isolerait que des produits d'ouverture du cyclobutane tel que le limonène, ce qui n'est pratiquement pas le cas ici (*).

(⁵⁴) A. G. DAVIES et J. KENON, *Quarterly Reviews*, 1955, **9**, 211 ; Référence 7, p. 763

(⁵⁵) A. K. BOSE, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1003, 1010 ; M. V. BHATT, *Chem. and Ind.*, 1959, 1452.

(⁵⁶) R. B. TURNER et R. H. GARNER, *J. Amer. Chem.*, 1958, **80**, 1424 ; A. C. COPE et coll., *ibid.*, 1959, **81**, 3153.

(⁵⁷) A. JULG, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1951.

(*) Les deux pinanols non estérifiés sont intégralement transformés en terpine par les acides forts dilués (³⁹) et (⁴²).

La formation nettement préférentielle d' α -pinène dans l'hydrolyse du *cis-p*-nitrobenzoate (voir tableau III) signifie que celui-ci se trouve surtout dans la conformation « *b* », de façon à permettre la *trans*-élimination. La vitesse 35 fois plus lente d'hydrolyse de l'épimère *trans* concorde avec la nature des produits de cette hydrolyse : majorité de β -pinène et signifie que cet ester existe également en majorité dans la conformation « *b* » où une *trans*-élimination n'est possible qu'avec les hydrogènes du méthyle. Quant à l'accélération de la vitesse d'hydrolyse par rapport au *p*-nitrobenzoate de méthyl-1 cyclohexyle, elle s'explique le mieux par de multiples interactions stériques 1-3 et 1-4, surtout avec le méthyle 8, qui tendent à déstabiliser les pinanols et qui sont inexistantes dans le méthyl-1 cyclohexanol. Elle constitue donc un exemple d'accélération stérique ⁽⁵⁸⁾.

Partie expérimentale.

Acétolyse. — 5 g de *p*-nitrobenzoate de *cis*-pinanyle (XXXIX *b*) sont laissés à la température ambiante pendant 24 heures avec une solution de 1 cm³ d'anhydride acétique et 2,8 g d'acétate de soude dans 100 cm³ d'acide acétique. Le mélange réactionnel est dilué à l'eau et extrait à l'éther. L'extrait étheré est lavé à la soude 10 p. 100, séché et évaporé. Le résidu est entraîné à la vapeur. La partie volatile est analysée par chromatographie gazeuse dans les mêmes conditions que plus haut (voir p. 970). La composition du mélange est indiquée dans le tableau III (p. 988). La partie non entraînable, cristallisée dans l'éther de pétrole donne le *p*-nitrobenzoate du (—) bornéol. Rendement : 0,5 g. F. 135°-136°5; $[\alpha]_D^{20}$: — 34° (benzène *c* = 10). Spectre I. R. identique avec celui d'un échantillon authentique de *p*-nitrobenzoate du (+) bornéol.

Solvolyse neutre. — 5 g de *p*-nitrobenzoate de *cis*-pinanyle sont chauffés à 50° pendant 2 heures en solution dans 90 cm³ d'acétone et 10 cm³ d'eau additionnée de 2 g de bicarbonate de soude. Le mélange réactionnel est traité comme précédemment. Dans la fraction non volatile on isole 0,5 g de *p*-nitrobenzoate du (—) bornéol qui est identique avec celui obtenu par acétolyse.

5 g de *p*-nitrobenzoate de *trans*-pinanyle traités de la même façon (sauf que la solvolysé est faite à reflux pendant 48 heures) donne 0,7 g de *p*-nitrobenzoate de (+) fenchyle. F. 108°-110°; $[\alpha]_D^{20}$: + 16° (sulfure de carbone *c* = 10). Spectre I. R. identique avec celui de *p*-nitrobenzoate de *dl*- α -fenchyle (*).

⁽⁵⁸⁾ Référence (*), p. 415.

(*) Nous remercions M. A. Rassat pour un échantillon de *dl*- α -fenchol.

Solvolyse acide. — 3 g de *p*-nitrobenzoate de *cis*-pinanyle sont laissés 1 heure avec une solution de 3 gouttes d'acide perchlorique et 5 cm³ d'eau dans 45 cm³ d'acétone. Après le traitement indiqué ci-dessus, on obtient 0,04 g de *p*-nitrobenzoate de bornyle identique avec celui déjà obtenu.

Méthanolyse. — *Éther de méthyle et de cis-pinanyle*, C₁₁H₂₀O. — 2 g de *p*-nitrobenzoate de *cis*-pinanyle sont chauffés à 50° pendant 45 minutes avec 100 cm³ de méthanol absolu. Après évaporation du méthanol à froid, on sépare les parties acides et neutres. Celles-ci donnent par distillation l'éther méthylique. E₁₁ : 89°-92° ; [α]_D : — 47°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,89 ; H, 11,87 ; OCH₃, 15,8. — Calc. : C, 78,51 ; H, 11,98 ; OCH₃, 18,42.

La partie acide est constituée par 0,9 g (82 p. 100) d'acide *p*-nitrobenzoïque.

Le *p*-nitrobenzoate de *trans*-pinanyle traité de la même façon donne une fraction neutre, E₁₁ : 88°-92° et qui ne donne pas une bonne analyse pour l'éther attendu. C'est probablement un mélange de l'éther méthylique avec un hydrocarbure contenant environ 70 p. 100 de cet éther d'après l'indice de méthoxyle (Tr. p. 100 : OCH₃, 13,5 ; Calc. : 18,42).

On isole également 85 p. 100 d'acide *p*-nitrobenzoïque.

Cinétique de la solvolyse.

L'acétone pour la solvolyse est purifiée par distillation sur permanganate de potassium⁽⁵⁹⁾.

Nous avons utilisé la méthode classique des tubes scellés maintenus dans un thermostat à 49,6 ± 0°1. L'acide *p*-nitrobenzoïque libéré est titré en retour (après addition d'un excès de soude aqueuse 0,02 N) par de l'acide sulfurique 0,02 N en présence de phénolphtaléine. La valeur de la concentration initiale (*a*) est obtenue par deux mesures effectuées après une dizaine de temps de demi-réaction. Les courbes de log *a*/(*a* — *x*) = *f*(*t*) sont des droites jusqu'à 75-85 p. 100 de la réaction.

Les valeurs des constantes du premier ordre ainsi obtenues sont données dans le tableau IV (p. 990).

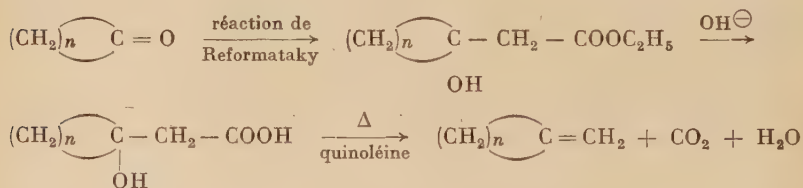
(59) J. K. KOCHI et G. S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3446.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VI

Décarboxylation déshydratante de β -hydroxyacides.

La transformation des acides nopinolacétiques en hydrocarbures éthyléniques, gaz carbonique et eau par chauffage au sein de la quinoléine décrite au chapitre II n'est pas particulière à ces acides. Nous l'avons généralisée à un certain nombre d'autres β -hydroxyacides, non ramifiés en α et à hydroxyle tertiaire et en avons tiré une nouvelle méthode de préparation d'hydrocarbures exocycliques méthyléniques à partir des cétones. La suite des réactions peut être schématisée comme suit :



La décarboxylation déshydratante par distillation sèche des β -hydroxyacides n'est pas nouvelle ; elle a été décrite il y a assez longtemps par Wallach ⁽¹¹⁾, dans le cas de l'acide hydroxy-1 cyclohexylacétique et dans un certain nombre de cas particulier où l'hydroxyle est conjugué avec un système polyénique ou insaturé ⁽⁶⁰⁾. Depuis, elle semble être tombée dans l'oubli sans avoir jamais été étudiée sous sa forme la plus générale.

Nous avons constaté que le rendement et la pureté de l'hydrocarbure méthylénique obtenu sont nettement augmentés en effectuant la décomposition thermique au sein de la quinoléine. Cette technique nous a permis de préparer les hydrocarbures exocycliques en C_5 , C_6 , C_7 et C_8 avec les rendements et pureté suivants (colonnes 2 et 3 du tableau V).

⁽⁶⁰⁾ W. ANDRIJEWSKI, *Chem. Zentral.*, 1908, II, 1434 ; F. G. FISCHER et K. LÖWENBERG, *Ber. chem. Gesells.*, 1933, **66**, 669.

TABLEAU V

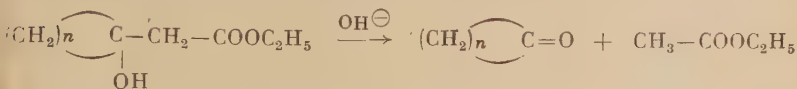
Hydrocarbures méthyléniques à partir des cétones.

Composé de départ I	Hydrocarbures via les β -hydroxyacides		Hydrocarbures via les β -hydroxyesters de <i>t</i> -butyle	
	Rendement p. 100 2	Pureté p. 100 3	Rendement p. 100 4	Pureté p. 100 5
Cyclopentanone	16	93,9	62	95,3
Cyclohexanone	57	97,5	51	97,8
Cycloheptanone	48	96,1	40	98,8
Cyclooctanone	51	93,3	35	86,0

Cette méthode vient s'ajouter à celles qui existent déjà pour préparer les oléfines exocycliques moins stables que les endocycliques : pyrolyse des acétates ⁽⁶¹⁾ d'alcools primaires ou des amine-oxydes ⁽⁶²⁾ ; pyrolyse des acides $\alpha\beta$ - et $\beta\gamma$ -insaturés ⁽⁶³⁾ ; réaction de Wittig ⁽¹⁹⁾. Elle est caractérisée par une pureté des hydrocarbures non absolue, mais pratiquement satisfaisante et la faculté d'opérer sur des quantités relativement importantes de matière première.

Elle procède vraisemblablement par un mécanisme concerté (voir p. 967).

Elle présente néanmoins, une difficulté particulièrement sensible dans le cas de la cyclopentanone. Le rendement en méthylène cyclopentane est fortement abaissé du fait de la scission rétroaldolique ⁽⁸⁾ en cétone lors de la saponification du β -hydroxyester.



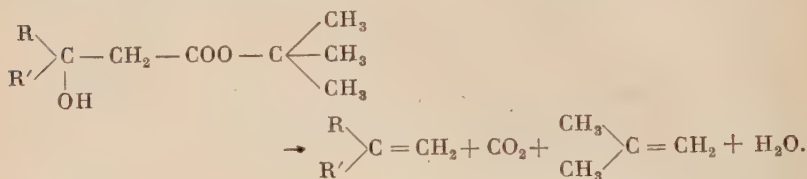
⁽⁶¹⁾ G. EGLINTON et H. N. RODGER, *Chem. Ind.*, 1959, 256 ; W. J. BAILEY et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4780 et comm. post. ; *ibid.*, 1959, **81**, 651.

⁽⁶²⁾ A. COPE et coll., *ibid.*, 1957, **79**, 4729 ; *Organic Syntheses*, vol. **39**, p. 40.

⁽⁶³⁾ O. WALLACH, *Ann. der Chem.*, 1909, **365**, 262.

Nous avons réussi à tourner cet obstacle en même temps qu'à ramener le nombre d'étapes à deux en tirant profit de la labilité des esters de *t*-butyle ⁽⁶⁴⁾.

Hauser ⁽⁶⁵⁾ a indiqué une méthode générale de préparation de β -hydroxyesters de *t*-butyle par l'action de l'acétate de *t*-butyle sur les aldéhydes et cétones en présence d'amidure de lithium dans l'ammoniac liquide. Ces esters chauffés dans la quinoléine vers 200° se dissocient également et libèrent l'oléfine exocyclique avec perte de gaz carbonique, d'isobutène et d'eau :



Les rendements et la pureté des oléfines exocycliques recueillies sont donnés dans le tableau V (colonnes 4 et 5).

Partie expérimentale.

β -hydroxyacides. — La réaction de Reformatsky est effectuée selon les prescriptions générales de *Organic Reactions* ⁽⁶⁶⁾. L'hydrolyse alcaline dans le méthanol (2 heures à reflux) des esters ainsi obtenus fournit les β -hydroxyacides.

*β -hydroxyesters de *t*-butyle.* — Le mode opératoire est celui de Hauser et Puterbaugh ⁽⁶⁴⁾ sauf que la cétone est ajoutée avant l'évaporation de l'ammoniac.

*Décomposition des β -hydroxyacides et de leurs esters de *t*-butyle.* — On chauffe dans un ballon à distiller au bain d'air vers 200°-230° le β -hydroxyacide en présence d'une quantité égale de quinoléine (0,5 partie dans le cas des esters de *t*-butyle). On observe un dégagement gazeux en même temps que distille un mélange d'hydrocarbure et d'eau. La couche organique est séparée, séchée sur carbonate de potassium et distillée. Les hydrocarbures ainsi obtenus sont analysés par chromatographie gazeuse sur une colonne de triéthylène glycol-nitrate d'argent.

Les caractéristiques physiques des intermédiaires et des produits finaux sont décrits en détail dans une communication à paraître au *Bull. Soc. chim.*

⁽⁶⁴⁾ C. D. HURD et F. H. BLUNCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2419.

⁽⁶⁵⁾ C. R. HAUSER et W. H. PUTERBAUGH, *ibid.*, 1953, **75**, 1068.

⁽⁶⁶⁾ R. L. SHRINER, *Organic Reactions*, vol. **1**, p. 17.

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié la stéréochimie de la transposition de Wagner-Meerwein dans deux paires de composés pinaniques.

Par la réaction de Reformatsky sur la nopinone (VIII, p. 963) nous avons préparé les deux épimères de l'acide nopinolacétique (XII, p. 965) dont seul le *trans* (XII *a*) était connu. Chauffé en présence d'acide fort celui-ci subit une décarboxylation déshydratante conduisant à l' α -fenchène (voir formule p. 968) par redressement du pont méthylène (carbone 7). Dans les mêmes conditions l'épimère *cis* (XII *b*) donne comme produit principal l'acide ω -camphène-carboxylique (XIII, p. 968) par redressement du pont gem-diméthylé (carbone 6). Dans les deux cas c'est donc le carbone en *trans* par rapport à l'hydroxyle qui a migré en accord avec les règles stériques de la transposition de Wagner-Meerwein. La nature de la transposition, à savoir bornylique ou fenchylique, dépend essentiellement de la configuration stérique de l'hydroxyle.

Il en est de même pour la paire de pinanols-2 épimères (XXXIX *a* et XL *a*, p. 983). La solvolysé dans l'acide acétique ou l'acétone aqueuse de leurs *p*-nitrobenzoates fournit à côté d'une majorité de pinènes, environ 10 p. 100 de *p*-nitrobenzoates transposés par un phénomène de « retour interne » avec stéréospécificité totale, c'est-à-dire l'ester de fenchyle en partant de l'épimère *trans* et l'ester de bornyle en partant du *cis* (voir p. 989). La comparaison de vitesses de solvolysé des deux *p*-nitrobenzoates entre elles et avec celle du *p*-nitrobenzoate de méthyl-1 cyclohexyle (XLI *b*, p. 983), nous a permis de tirer une conclusion relative à la conformation du squelette pinanique dans ce type de composés.

Au cours de nos essais de synthèse indépendante de l'acide *cis*-nopinolacétique (XII *b*) un certain nombre de composés nouveaux dans les séries pinanique et fenchylique ont été préparés et leur structure établie.

Enfin la décarboxylation déshydratante des acides nopinolacétique a été généralisée aux β -hydroxyacides non ramifiés en α et à hydroxyle tertiaire. D'où une nouvelle méthode de préparation des oléfines exocycliques méthyléniques à partir des cyclanones correspondantes.

Laboratoire de Chimie,
Ecole Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris 5^e.

ÉTUDE PAR SPECTROGRAPHIE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE COMPOSÉS MINÉRAUX RENFERMANT LE GROUPEMENT XO_3 (*)

Par Mlle CLAUDE ROCCHICCIOLI

INTRODUCTION

La spectrographie d'absorption infrarouge permet d'obtenir des renseignements sur la structure moléculaire. Elle s'applique à tous les états de la matière : solide pulvérulent, cristal, liquide, gaz ou vapeur. L'utilisation des symétries constitue une méthode générale pour l'interprétation des spectres moléculaires. Le choix de plusieurs configurations possibles peut être facilité par la comparaison entre ces deux phénomènes, l'absorption et la diffusion. On peut aussi interpréter de cette façon les spectres de cristaux : il convient alors de considérer non plus la symétrie propre d'un groupement, mais celle qu'il possède dans la maille cristalline. En outre les fréquences de vibration se trouvent modifiées lorsqu'on remplace un atome d'un groupement par l'un de ces isotopes. Ce phénomène est particulièrement décelable dans le cas du remplacement de l'hydrogène par le deutérium : les fréquences des vibrations pour lesquelles l'hydrogène joue un rôle prépondérant, se trouvent abaissées dans un rapport qui ne peut dépasser $\sqrt{2}$.

Nous avons entrepris l'étude par spectrographie d'absorption infrarouge de composés minéraux renfermant le groupement XO_3 , dans le but de préciser leurs structures, et de relier, dans la mesure du possible, chaque bande observée à un mode de vibration déterminé.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

Nous avons utilisé des spectrographes Perkin-Elmer, modèles 12 C et 21, munis de prismes en bromure de césium, chlorure de sodium, fluorure de lithium et fluorure de calcium, ce qui nous a permis d'explorer la région spectrale allant de 300 à 4 000 cm^{-1} . Les substances ont été étudiées à l'état de poudre finement broyée, étalée sur une lamelle transparente recouverte d'une deuxième lame¹⁴. Nous avons souvent utilisé de la vaseline, de l'huile de paraffine ou de l'hexachlorobutadiène, pour obtenir une couche homogène. Les cuves des corps déliquescents et des corps deutérés ont été effectuées dans un caisson hermétique à l'air humide.

Pour déshydrater les corps étudiés, nous avons utilisé une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Nous chauffons une quantité de substance de 200 à 300 mg, à 50°, 100°, 150° ou 300°/heure; nous portons en abscisses les températures, et en ordonnées les poids; un palier, parallèle à l'axe des abscisses, indique que le corps garde un poids constant dans un certain intervalle de température.

Le présent travail comporte cinq chapitres, dans lesquels nous étudions successivement les chlorates, bromates, iodates, sulfites et sélénites métalliques.

CHAPITRE PREMIER

Chlorates.

Étude générale. — Les spectres de rayons X de chlorates alcalins indiquent que l'ion ClO_3^- possède la structure d'une pyramide assez aplatie. Les atomes d'oxygène sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral, l'atome de chlore étant sur l'axe de ce triangle. La maille cristalline contient plusieurs molécules: celle du chlorate de potassium deux, celle du chlorate de sodium quatre, celle du chlorate d'argent huit, etc. (1).

C. Schaefer et M. Schubert (2), par des mesures faites par réflexion infrarouge sur des cristaux de chlorates alcalins, observent trois maximums à 961, 625 et 500 cm^{-1} . G. Laski (3) indique deux maximums supplémentaires vers 400 et 120 cm^{-1} . En absorption infrarouge, nous relevons les travaux de M. Parodi (4), N. Duveau (5), A. K. Ramdas (6), F. A. Miller et C. H. Wilkins (7). Duveau étudie toute une série de chlorates métalliques (entre 600 et 1 800 cm^{-1}); les autres se bornent à l'étude de chlorates alcalins.

Dans le domaine de la diffusion Raman, nous citerons de nombreux travaux, se rapportant à des spectres de solutions aqueuses et de cristaux de chlorates métalliques: R. G. Dickinson et R. T. Dillon (8),

A. Silveira (9), S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu (10), G. S. Venkateswaran (11), P. Daure (12), C. Schaefer, F. Matossi et H. Aderhold (13), P. Krisnamurti (14), M. Rolla (15), A. Rousset, J. Laval et R. Lochet (16), H. Siebert (17). Le spectre le plus complet d'un cristal de chlorate de sodium a été réalisé par Rousset, Laval et Lochet (16).

Il est admis, d'après ces résultats, que les ions ClO_3^- ont en solution aqueuse la symétrie C_{3v} . Dans cette hypothèse, on doit observer quatre vibrations fondamentales, représentées par les modèles de la figure 1. ν_1 est la vibration de valence symétrique, ν_2 la vibration de déformation symétrique, ν_3 la vibration de valence antisymétrique, ν_4 la vibration de déformation antisymétrique. Les vibrations ν_1 et ν_2 sont simples (type A), et les vibrations ν_3 et ν_4 doubles dégénérées (type E). Ces quatre vibrations sont toutes actives en absorption et en diffusion.

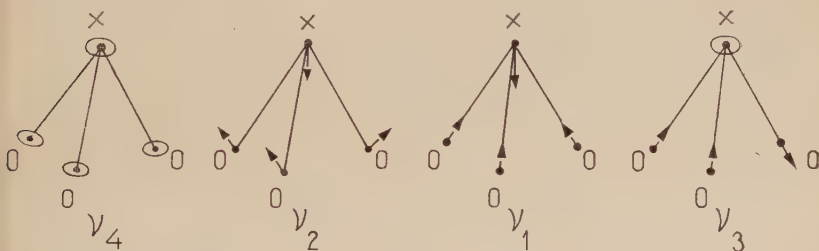


Fig. 1. — Modes de vibrations d'un groupement XO_3 pyramidal.

Ces considérations sont valables pour l'ion ClO_3^- en solution, où les molécules sont libres, mais non pour les cristaux. Pour ces derniers, il faut, pour pouvoir dénombrer les fréquences propres, tenir compte non seulement de celles des molécules isolées, mais encore de celles qui peuvent provenir du couplage des vibrations des molécules contenues dans la maille cristalline. J.-P. Mathieu et L. Couture (18) ont étudié en détail le dénombrement des oscillations d'un cristal de chlorate de sodium, à partir des données expérimentales de Rousset, Laval et Lochet (16). Le chlorate de sodium appartient à la symétrie T_d , avec quatre molécules dans la maille, ce qui conduit par couplage aux types de vibrations internes 2 (A), 2 (E) et 6 (F). Vers les hautes fréquences, ν_1 donne naissance à une forte raie à 936 cm^{-1} , ν_2 fournit une raie de type A et une raie de type F ($617\text{-}625$) ; le triplet E + F + F ($963\text{-}968\text{-}984\text{ cm}^{-1}$) montre l'effet du couplage sur la vibration ν_3 (984 cm^{-1} en solution) ; enfin, ν_4 provient de E + F ($480\text{-}487$) ; H. Poulet (19) explique la présence de la raie $1\,026\text{ cm}^{-1}$, qui n'est pas active en absorption.

Tous ces résultats nous permettent de conclure que, en solution, les oscillations fondamentales des ions ClO_3^- sont caractérisées par les

nombres suivants : 932 (ν_1), 613 (ν_2), 982 (ν_3) et 479 (ν_4) cm^{-1} , d'après (17). Nous prévoyons par ailleurs que les spectres de cristaux doivent être plus complexes en raison du couplage des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline.

Préparation des chlorates. — Nous avons utilisé quelques produits commerciaux : les chlorates de sodium, potassium, baryum et strontium. Par ailleurs, nous avons préparé les chlorates au moyen de deux méthodes : a) *action de l'acide chlorique sur un carbonate ou un oxyde métallique*, ce qui a donné les chlorates d'argent AgClO_3 , de calcium $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et de plomb $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; b) *double décomposition entre le chlorate de baryum et un sulfate métallique*, ce qui a permis de préparer les sels de : magnésium $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cuivre $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, zinc $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cadmium $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, nickel $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cobalt $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, chrome $\text{Cr}(\text{ClO}_3)_3$ et néodyme $\text{Nd}(\text{ClO}_3)_3$.

La plupart de ces chlorates sont abandonnés à la cristallisation sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, et se montrent très déliquescents.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons effectué (53) les spectres d'absorption infrarouge de ces divers chlorates. Leurs maximums d'absorption sont indiqués, en cm^{-1} , dans le tableau I.

TABLEAU I

Na :	478 (F)	619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
K :	479 (F)	619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
Mg :	478 (m)	499 (m)	609 (F)	915 (m)	958 (m)
Ca :	478 (F)	493 (f)	626 (m)	938 (m)	959 (f)
Sr :	471 (m)	505 (F)	610 (F)	921 (F)	951 (F)
Ba :	483 (m)	503 (F)	605 (TF)	921 (F)	955 (F)
Cr :	481 (F)	495 (F)	610 (TF)	915 (F)	954 (TF)
Nd :	478 (F)	498 (F)	607 (TF)	912 (F)	952 (m)
Co :	479 (f)	498 (m)	610 (m)	892 (m)	950 (F)
Ni :	478 (F)	609 (f)	935 (F)	965 (TF)	987 (F)
Cu :	458 (m)	480 (f)	609 (f)	935 (F)	967 (TF)
Ag :	470 (F)	493 (F)	612 (TF)	935 (F)	967 (TF)
Zn :	478 (F)	498 (m)	607 (TF)	934 (F)	965 (TF)
Cd :	478 (F)	501 (m)	607 (F)	934 (m)	968 (TF)
Pb :	467 (f)	499 (f)	602 (F)	935 (F)	966 (TF)

Comme on opère sur des cristaux et non sur des solutions, on doit s'attendre au couplage des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline. On ne connaît pas le nombre de molécules dans la maille pour tous les chlorates étudiés, et, on ne peut en général faire

à l'avance le dénombrement des fréquences fondamentales ; on peut malgré tout aboutir aux résultats suivants :

— la vibration ν_1 de valence symétrique (932 cm^{-1} pour les solutions) donne naissance à une bande forte que l'on peut situer en moyenne à 930 cm^{-1} ; la vibration ν_2 de déformation symétrique (610 cm^{-1} pour les solutions) se manifeste par une bande d'absorption variant de 602 à 626 cm^{-1} ; la vibration ν_3 de valence antisymétrique (double dégénérée) (984 cm^{-1} pour les solutions) fournit toujours deux bandes à 970 et 990 cm^{-1} , en raison du couplage ; la vibration ν_4 de déformation antisymétrique (double dégénérée) (479 cm^{-1} en solution) conduit en général à deux bandes vers 480 - 500 cm^{-1} , à cause du couplage.

En résumé, les ions ClO_3^- se présentent sous la forme de pyramides triangulaires (symétrie C_{3v}). Les spectres d'absorption infrarouge d'une quinzaine de chlorates ont permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. Les nombres d'ondes de ces vibrations sont les suivants : 930 (ν_1), 610 (ν_2), 970 - 990 (ν_3) et 480 (ν_4) cm^{-1} , ce qui représente un excellent accord avec les spectres de diffusion.

On peut remarquer que les chlorates hydratés se comportent comme les chlorates anhydres. Nous verrons, par la suite, qu'il n'en est pas ainsi pour les bromates et les iodates, et que l'eau de cristallisation joue un rôle très important dans leurs spectres d'absorption infrarouge.

CHAPITRE II

Bromates.

Étude générale. — L'examen aux rayons X de bromates alcalins a montré que les ions BrO_3^- sont pyramidaux. Les trois atomes d'oxygène occupent les sommets d'un triangle équilatéral ; l'atome de brome est sur l'axe de ce triangle. Le bromate de potassium ne comporte qu'une molécule dans la maille cristalline ; le bromate de sodium quatre (20).

Les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses ou de cristaux de bromates ont été étudiés par de nombreux auteurs : P. Krishnamurti (14), raies 770 et 842 cm^{-1} pour des solutions aqueuses de bromates ; G. Schaefer, F. Matossi et H. Aderhold (13), raies 357 , 370 , 799 et 836 cm^{-1} pour des cristaux de bromate de sodium ; R. G. Dickinson et R. T. Dillon (8), raies 367 et 810 cm^{-1} pour une solution de bromate de sodium ; S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu (10), dépolarisation des raies Raman et structure des ions bromates (806 , 421 et 356 cm^{-1}) ; H. Siebert (17), 805 (ν_1), 418 (ν_2), 830 (ν_3) et 356 (ν_4) cm^{-1} ;

M. Rolla (15), étude de bromates de cations bivalents (Mg et Zn) ; J.-P. Mathieu et L. Couture (18), dénombrement des fréquences des bromates de sodium, magnésium et zinc ; H. Poulet (19), anomalies du spectre Raman du bromate de sodium.

Pour les mesures dans l'infrarouge, nous relevons les travaux de : C. Schaefer et M. Schubert (2), maximums de réflexion vers $12\ \mu$ et $23\ \mu$; G. Laski (3), vibration de BrO_3^- obtenue théoriquement vers $36\ \mu$, par extrapolation de courbes réalisées pour les nitrates, carbonates et chlorates ; M. Parodi (4), maximums d'absorption à $800\ (\nu_1)$, $434\ (\nu_2)$, $820\ (\nu_3)$ et $344\ (\nu_4)\ \text{cm}^{-1}$; F. A. Miller et C. H. Wilkins (7), $807\ \text{cm}^{-1}$ pour le bromate de sodium ; C. Schaefer et F. Matossi (21), bande de $820\ \text{cm}^{-1}$ pour des cristaux de bromate de sodium.

Dans tous ces travaux, on admet que les ions BrO_3^- possèdent en solution la symétrie C_{3v} , et présentent de ce fait quatre vibrations fondamentales (voir chap. I^{er}), dont les nombres d'ondes sont donnés en moyenne par : $805\ (\nu_1)$, $418\ (\nu_2)$, $830\ (\nu_3)$ et $356\ (\nu_4)\ \text{cm}^{-1}$.

Pour les cristaux de bromates, le nombre de molécules dans la maille étant généralement supérieur à l'unité, il y a couplage des oscillations. Ainsi, le bromate de sodium NaBrO_3 possède la symétrie T_4 comme le chlorate de sodium, ce qui conduit par couplage aux types de vibrations internes 2 (A), 2 (E) et 6 (F). J.-P. Mathieu et L. Couture (18) font ainsi les attributions suivantes dans le spectre d'un cristal de bromate de sodium ; ν_1 donne naissance à une forte raie à $795\ \text{cm}^{-1}$; ν_2 fournit une raie de type F à $445\ \text{cm}^{-1}$ (la raie de type A manque) ; ν_3 provient de E + F à $357\text{-}376\ \text{cm}^{-1}$, la deuxième raie F n'apparaissant pas ; ν_4 n'est pas observée dans le spectre Raman des solutions ; par contre, on la décèle dans le spectre d'absorption infrarouge des cristaux (21) à $820\ \text{cm}^{-1}$; le spectre Raman du cristal montre une raie très faible à $822\ \text{cm}^{-1}$, de type non déterminé. Dans ce même article, les auteurs étudient les spectres de diffusion de cristaux de bromates de magnésium et de zinc : les dédoublements résultant des couplages ne se produisent que très incomplètement.

Préparation des bromates. — Les produits de départ sont les bromates de sodium et de potassium et l'acide bromique.

a) *Action de l'acide bromique sur un carbonate métallique.* — Nous obtenons ainsi les sels de : calcium $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, magnésium $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$, cuivre $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$, plomb $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et zinc $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$.

b) *Double décomposition entre le bromate de sodium (ou de potassium) et un sel métallique.* — Nous préparons ainsi le bromate d'argent AgBrO_3 et le bromate de baryum $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

c) *Double décomposition entre le bromate de baryum et un sulfate métallique.* — Le bromate de baryum étant légèrement soluble

(800 mg dans 100 ml d'eau) on a pu, en opérant en solutions diluées, préparer les bromates de cobalt et de nickel, $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Thermogravimétrie. — Nous avons étudié les courbes de thermolyse de ces divers bromates à l'aide d'une thermobalance Chévenard. D'une manière générale, les bromates ne sont jamais stables au-delà

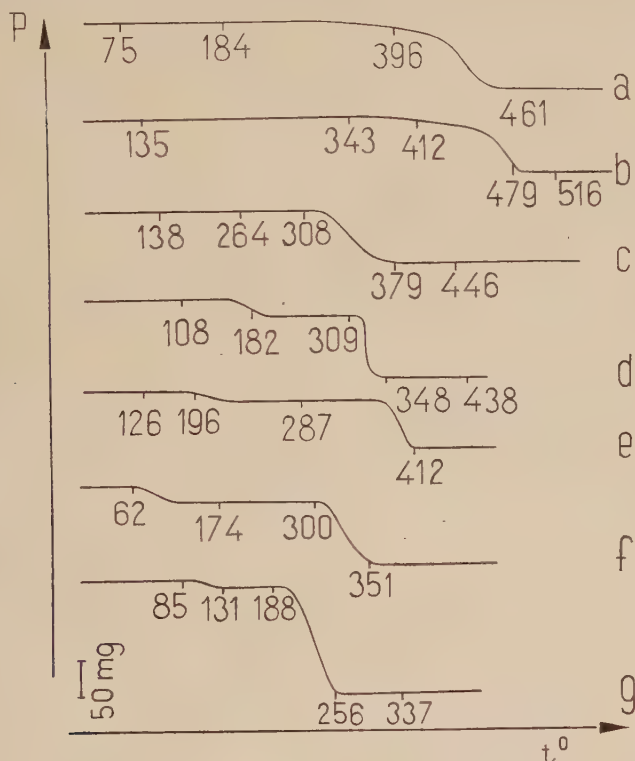


Fig. 2. — Courbes de thermolyse des bromates : (a) de sodium, (b) de potassium, (c) d'argent, (d) de calcium, (e) de baryum, (f) de strontium, (g) de plomb.

de 350° . Ils perdent leur oxygène, et se transforment, suivant le cation, en : bromure (sels de sodium, potassium, argent, baryum, calcium, strontium), oxyde avec dégagement de brome (sels de cobalt, nickel, zinc, magnésium, plomb), oxyde et bromure (sel de cuivre). Les bromates monohydratés (baryum, calcium, strontium, plomb) perdent facilement leur molécule d'eau de cristallisation par chauffage à $150^\circ/\text{heure}$ (voir fig. 2). Les bromates hexahydratés (cobalt, nickel,

magnésium, zinc et cuivre), chauffés assez rapidement ($150^{\circ}/\text{heure}$), se déshydratent et se décomposent avant d'avoir perdu toute leur eau de cristallisation, avec perte de brome et d'oxygène ; il reste alors dans le creuset l'oxyde correspondant (voir fig. 3). Lorsque l'on chauffe plus lentement (50 ou $100^{\circ}/\text{heure}$), on peut mettre en évidence des hydrates

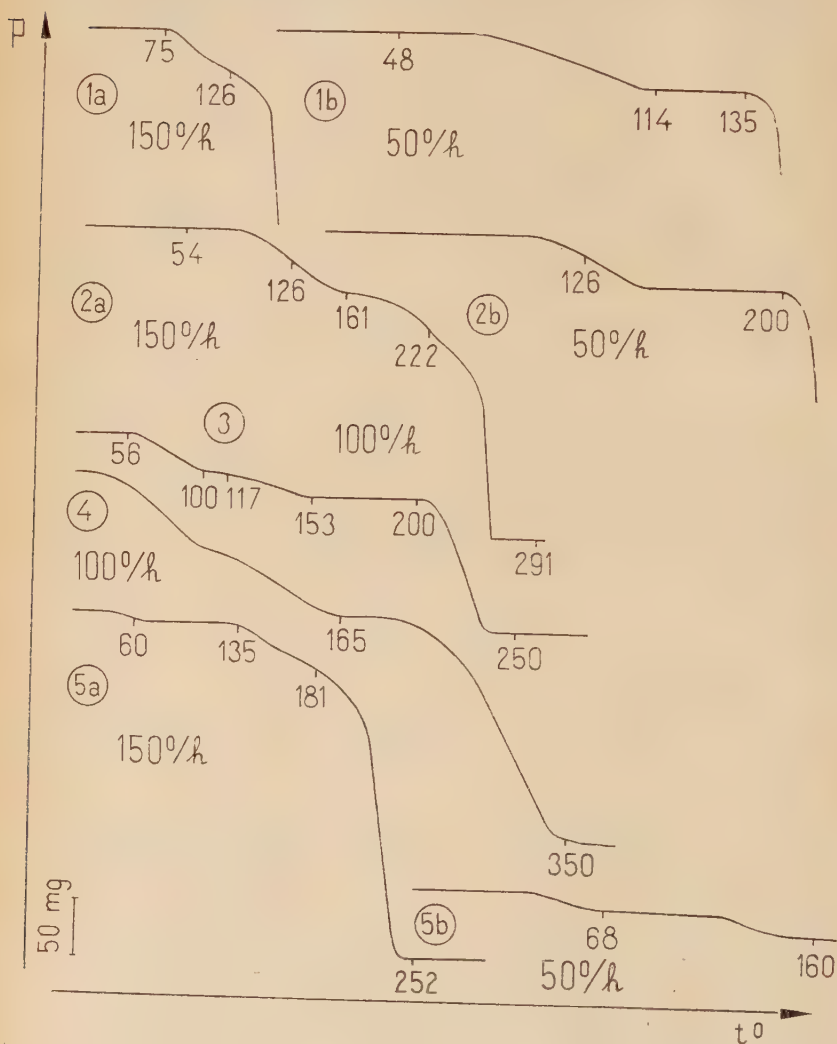


Fig. 3. — Courbes de thermolyse de bromates hexahydratés : (1 a) et (1 b) de cobalt, (2 a) et (2 b) de nickel, (3) de zinc, (4) de magnésium, (5 a) et (5 b) de cuivre.

intermédiaires, qui sont en général des bihydrates (sauf pour le bromate de zinc, qui donne un monohydrate) (voir fig. 3). Si l'on continue de chauffer, le bromate se décompose avec perte de brome et d'oxygène, avant l'élimination complète des deux dernières molécules d'eau. On n'obtient jamais de palier correspondant au bromate anhydre. Nous avons réussi à obtenir les bromates anhydres de cobalt et de nickel en maintenant sous vide les hexahydrates (en présence d'anhydride phosphorique), à la température de 50° - 60° .

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons réalisé les spectres d'absorption infrarouge de ces divers bromates entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (54). Nous avons voulu obtenir les bromates hexadeutérés et bideutérés de cobalt, nickel, magnésium, zinc et cuivre. Pour cela, nous avons déshydraté partiellement les hexahydrates ; puis, nous les avons placés dans une enceinte renfermant de la vapeur d'eau lourde. L'échange se produit, et conduit à l'hexahydrate. Pour obtenir le bideutérate correspondant, nous avons chauffé l'hexadeutérate dans le four de la thermobalance, à raison de 100° /heure jusqu'au palier du bideutérate.

Nous présentons, dans le tableau II, les spectres d'absorption infrarouge des bromates entre 300 et $1\,800\text{ cm}^{-1}$ (nombres d'ondes en cm^{-1}).

Nous observons que bien des bromates présentent plus de bandes que ne le laisse prévoir la théorie. D'après les résultats obtenus, nous pouvons classer les bromates étudiés en deux catégories : d'une part, les bromates anhydres et monohydratés, et, d'autre part, les bromates hexahydratés.

TABLEAU II

Na :	366 (F)	444 (F)			802 (F)	826 (F)	
K :	358 (F)	429 (F)			780 (F)	792 (F)	825 (F)
Mg :	356 (F)	399 (F)	422 (F)	481 (F)	658 (m)	763 (f)	807 (m)
Ca :		384 (F)	444 (F)		763 (m)	787 (F)	801 (m)
Sr :	367 (F)	398 (f)	442 (F)			776 (F)	820 (m)
Ba :	361 (F)	387 (F)	435 (F)			784 (F)	810 (m)
Ni :	357 (F)		430 (F)	492 (F)	695 (F)	779 (F)	796 (F)
Co :	357 (F)		418 (F)	512 (f)	675 (F)	778 (F)	797 (F)
Cu :				495 (f)			799 (F)
Zn :	358 (F)		422 (F)	489 (f)	671 (m)		805 (F)
Ag :	354 (F)	386 (F)	435 (F)		762 (F)	788 (F)	799 (m)
Pb :	364 (F)		442 (F)				798 (F)
							823 (m)
							818 (f)
							837 (m)
							820 (m)
							831 (F)
							816 (F)
							820 (f)
							872 (m)
							855 (m)
							823 (f)
							829 (f)

a) **Bromates anhydres et monohydratés.** — Il s'agit des bromates de sodium, potassium, argent, baryum, calcium, strontium et plomb. Nous observons dans leurs spectres quatre régions principales d'absorption. Par comparaison avec les spectres de diffusion Raman, nous pou-

vous penser qu'elles correspondent aux quatre vibrations fondamentales qu'on doit attendre dans l'hypothèse de la symétrie C_{3v} (voir fig. 1). ν_1 donne naissance à la bande située vers $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$; ν_2 à la bande située en moyenne à 435 cm^{-1} ; ν_3 à celle de 825 cm^{-1} et ν_4 à celle de 355 cm^{-1} . On observe parfois des dédoublements vraisemblablement dus aux couplages des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline. La vibration ν_3 n'apparaît pas dans le spectre du bromate d'argent, et on y observe par contre une bande à 762 cm^{-1} , qui pourrait être due au couplage.

D'une manière générale, les spectres d'absorption infrarouge concordent bien avec les spectres de diffusion Raman, et confirment la structure pyramidale des ions BrO_3^- .

b) Bromates hydratés. — Nous avons étudié les bromates de cobalt, nickel, magnésium, zinc et cuivre, cristallisés avec six molécules d'eau, qui forment un octaèdre autour de l'atome de métal. Déshydratés partiellement, ils conduisent aux dihydrates correspondants. Dans le tableau III, on peut lire les nombres d'ondes (en cm^{-1}) relevés dans les spectres des hexahydrates.

Dans la région des vibrations fondamentales de l'ion BrO_3^- , on décèle, d'une part, des bandes qui concordent avec celles des bromates anhydres et, d'autre part, deux ou trois bandes supplémentaires (en italique dans le tableau III). Puis, entre $1\,600$ et $4\,000\text{ cm}^{-1}$, on observe les vibrations dues aux molécules d'eau. Les bromates de cobalt, nickel et magnésium montrent, dans la région des vibrations de valence, une très forte absorption vers $3\,300\text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'une eau assez liée, et, dans la région des vibrations de déformation, une forte bande vers $1\,680\text{ cm}^{-1}$. Par contre, le bromate de zinc montre deux maximums très forts à $3\,450$ et $3\,510\text{ cm}^{-1}$, indiquant une eau assez peu liée. Ces bandes se déplacent par deutération avec des rapports variant de 1,33 à 1,36 (voir fig. 4).

TABLEAU III

Co : 357 (F)	418 (F)	512 (f)	675 (F)	778 (F)	797 (F)	855 (m)
Ni : 357 (F)	430 (F)	492 (F)	695 (F)	779 (F)	796 (F)	872 (m)
Mg : 356 (F)	399 (F)	432 (f)	481 (F)	658 (m)	763 (f)	807 (m)
Zn : 358 (F)	422 (F)	489 (f)	671 (m)	805 (F)	823 (f)	823 (f)
Cu :		495 (f)		799 (F)	823 (m)	829 (f)
Co : 1 675 (F)	3 290 (F)	3 460 (f)				
Ni : 1 680 (F)	3 280 (F)					
Mg : 1 665 (F)	3 300 (F)	3 500 (f)				
Zn : 1 625 (F)	3 450 (F)	3 510 (F)				
Cu : 1 645 (F)	3 165 (F)	3 365 (F)	3 475 (F)			

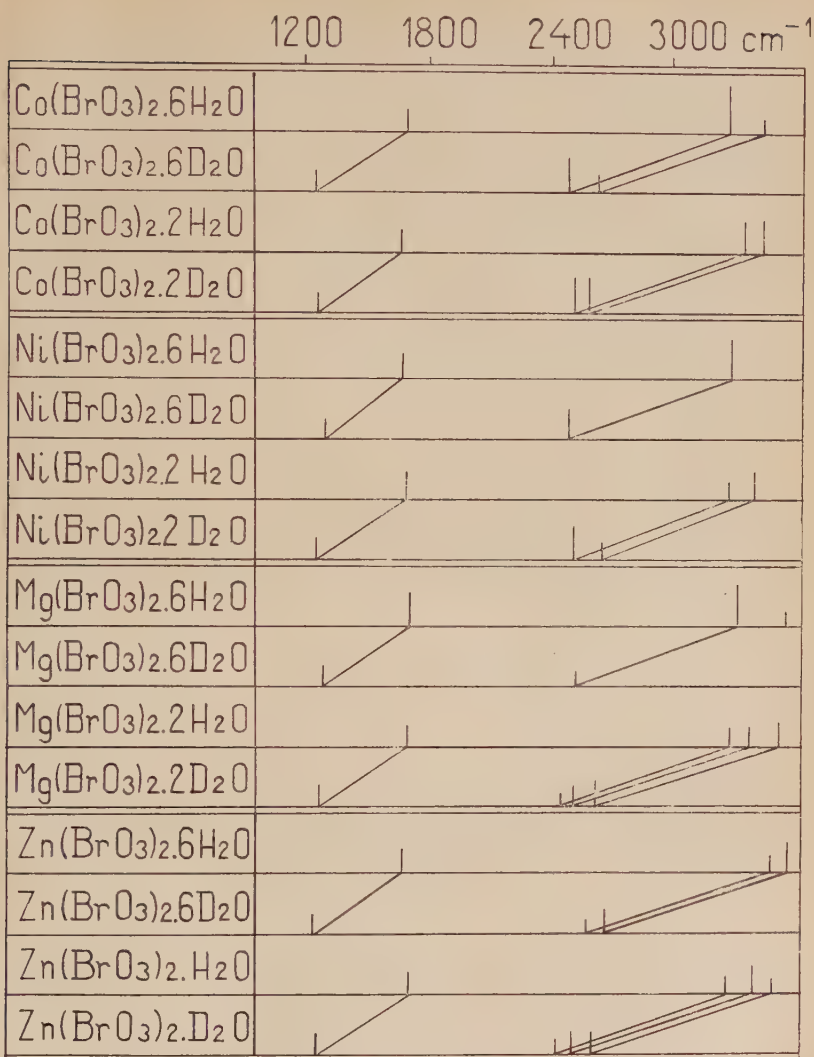


Fig. 4. — Spectres d'absorption infrarouge de bromates hexa- et bihydratés, et de leurs homologues deutérés, entre 1 000 et 3 600 cm^{-1} .

Considérons maintenant les bihydrates. Voici, tableau IV, les positions des bandes (en cm^{-1}) relevées dans leurs spectres entre 300 et 4 000 cm^{-1} . On observe, du moins chez les bromates de cobalt et de nickel, les bandes caractéristiques des bromates, et quelques bandes

supplémentaires (en caractères gras et en italique dans le tableau IV). On remarque que l'eau se montre moins liée pour les bihydrates (cobalt et nickel), que pour les hexahydrates correspondants. Le bromate de zinc monohydraté est, au contraire, caractérisé par une eau plus liée (voir fig. 4, les déplacements par deutération).

Il reste à interpréter les bandes supplémentaires observées dans la région de basses fréquences (300 à 900 cm^{-1}). Certaines de ces bandes disparaissent par déshydratation et la plupart se déplacent par deutération. Nous pensons que leur origine est due à l'eau et qu'elles correspondent à des rotations gênées de la molécule. Ces fréquences de rotation gênée se produisent parce que les molécules d'eau ne peuvent tourner librement à l'état solide. Leurs positions ont été signalées par divers auteurs, et varient suivant les conditions expérimentales (22).

TABLEAU IV

Co :	360 (F)	425 (F)	465 (F)	568 (tf)	675 (m)	777-788 (F)	823 (F)
Ni :	358 (m)	429 (f)	486 (F)		625 (f)	779 (F)	829 (F)
Mg :	370 (m)		465 (F)	559 (tf)	671 (m)	775 (f)	816 (F)
Zn :			470 (F)		671 (f)	768 (m)	808 (F)
							849 (f)
							823 (m)
Co :	1 644 (F)	3 348 (F)			3 425 (F)		
Ni :	1 652 (F)	3 270 (m)			3 380 (F)		
Mg :	1 650 (F)	3 250 (m)	3 325 (m)		3 472 (F)		
Zn :	1 640 (F)	3 230 (m)	3 333 (F)		3 450 (F)		
Cu :	1 645 (F)	3 235 (F)			3 365 (m)		

Le bromate de cobalt présente ainsi trois bandes manifestement dues à l'eau : la première à 855 cm^{-1} , qui n'existe plus dans le spectre du bihydrate et qui se déplace par deutération à 584 cm^{-1} , la deuxième à 675 cm^{-1} qui émigre par deutération à 519 cm^{-1} et la troisième à 512 cm^{-1} , que l'on n'observe plus dans le spectre du corps deutéré (elle peut se trouver confondue avec les bandes des bromates) (voir fig. 5). D'une façon analogue, le bromate de nickel hexahydraté présente trois bandes supplémentaires : la première à 872 cm^{-1} , qui disparaît par déshydratation et se déplace par deutération à 600 cm^{-1} , la deuxième à 695 cm^{-1} qui émigre par deutération à 535 cm^{-1} et la troisième à 492 cm^{-1} qui disparaît par deutération. Enfin, dans le spectre du bromate de magnésium hexahydraté, on observe aussi trois bandes qui se comportent de la même façon : la première à 763 cm^{-1} qui disparaît par déshydratation et se déplace par deutération à 572 cm^{-1} , la deuxième à 658 cm^{-1} qui émigre par deutération à 510 cm^{-1} et la troisième à 481 cm^{-1} qui n'existe plus dans le spectre du corps deutéré (voir fig. 5).

Le bromate de zinc hexahydraté peut être mis à part : il est caractérisé par une eau moins liée, et par deux bandes supplémentaires, dues

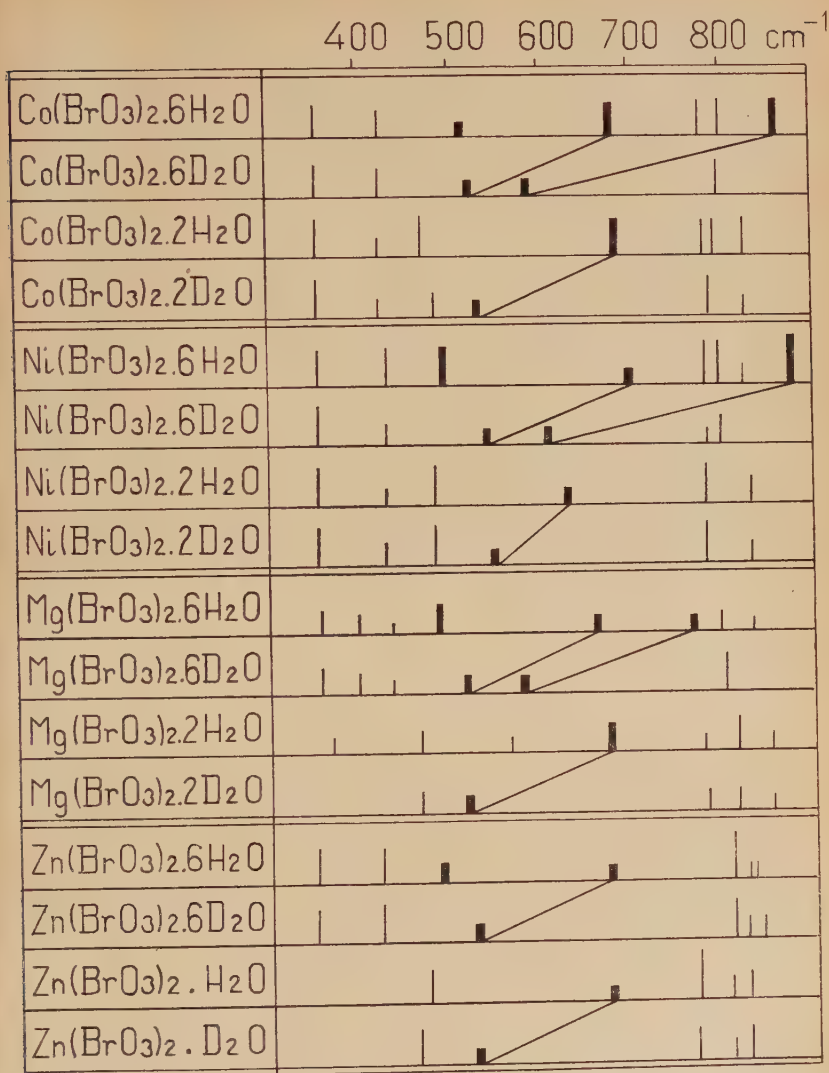


Fig. 5. — Spectres d'absorption infrarouge de bromates hexa- et bihydratés, et de leurs homologues deutérés, entre 300 et 900 cm^{-1} .

à la rotation gênée de l'eau ; l'une à 671 cm^{-1} , qui se déplace par deutération à 527 cm^{-1} et l'autre à 489 cm^{-1} qui disparaît par deutération (voir fig. 5).

Considérons maintenant les bihydrates. Parmi leurs bandes supplé-

mentaires, il en est une qui ne paraît pas être due à l'eau : celle située vers $465\text{--}486\text{ cm}^{-1}$ (en caractères gras dans le tableau IV). En effet, on la retrouve à la même place, aussi forte, dans les spectres des corps deutérés. Elle provient peut-être de couplages ou de combinaisons entre la bande 355 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau (vers 120 cm^{-1}). Par contre, la bande située vers 670 cm^{-1} se déplace par deutération et peut s'expliquer par une rotation gênée. Quant aux deux bandes très faibles de 568 et 559 cm^{-1} des bromates de cobalt et de magnésium, elles n'existent plus dans les corps deutérés ; elles sont peut être dues à l'eau, mais il subsiste un doute sur leur origine (voir fig. 5).

Le bromate de cuivre se présente différemment : aucune bande dans la région de basses fréquences, et deux bandes dans la région de hautes fréquences ; l'une à 799 cm^{-1} peut correspondre à ν_1 , et l'autre à 823 cm^{-1} à ν_3 .

En résumé, les spectres d'absorption infrarouge des bromates anhydres concordent bien avec les spectres de diffusion Raman, et confirment la structure pyramidale des ions BrO_3^- . Les quatre vibrations fondamentales sont : ν_1 $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, ν_2 435 cm^{-1} , ν_3 825 cm^{-1} et ν_4 355 cm^{-1} . Les bromates hexahydratés et les bromates bihydratés correspondants présentent quelques bandes supplémentaires, attribuables à la rotation gênée de l'eau.

CHAPITRE III

Iodates.

Étude générale. — L'étude par rayons X d'iodates alcalins montre que l'anion des iodates possède une forme pyramidale, comme celui des chlorates et des bromates (23). L'iodate de lithium se comporte différemment des autres iodates alcalins en ne montrant pas d'ions IO_3^- séparés (24).

Nous avons peu de renseignements sur les spectres de diffusion Raman. C. S. Venkateswaran (25) étudie des iodates alcalins (lithium, sodium et potassium), en solutions aqueuses, et trouve des raies qu'il identifie avec les oscillations de la forme pyramidale de molécules du type AX_3 . De même, S. T. Shen, Y. T. Yao et T. Y. Wu (10) arrivent à la conclusion que les ions IO_3^- sont pyramidaux, en étudiant des solutions d'iodates alcalins. H. Siebert (17) identifie ν_1 à 790 cm^{-1} , ν_2 à 360 cm^{-1} , ν_3 à 820 cm^{-1} et ν_4 à 326 cm^{-1} . P. Krisnamurti (14) réalise le spectre de diffusion d'un cristal d'iodate de potassium : 733 , 751 , 784 et 808 cm^{-1} .

Dans le domaine de l'absorption infrarouge, nous relevons les travaux de F. A. Miller et C. H. Wilkins (7), et M. Parodi (4) qui fait les identifications suivantes pour un iodate alcalin : ν_1 780, ν_2 357, ν_3 793 et ν_4 322 cm^{-1} .

D'une manière générale, toutes ces études sur les iodates alcalins aboutissent au même résultat : l'ion IO_3^- est pyramidal comme les ions ClO_3^- et BrO_3^- .

Préparation des iodates. — Nous avons utilisé quelques produits commerciaux, les iodates de sodium et de potassium, et l'acide iodique.

Nous avons obtenu l'iodate de lithium en attaquant le carbonate de lithium par une solution d'acide iodique.

Les autres iodates étant insolubles, nous les avons préparés par double décomposition entre un iodate alcalin (ou l'acide iodique) et un sel du métal. Nous avons pu ainsi disposer des sels de : magnésium $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, baryum $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, strontium $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuivre $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, argent $\text{Ag}(\text{IO}_3)$, zinc $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$, cadmium $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, manganèse $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, nickel $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cobalt $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et plomb $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$.

Thermogravimétrie. — Nous avons étudié la déshydratation de ces iodates à l'aide d'une thermobalance Chevenard. Les iodates sont beaucoup plus stables que les bromates : l'iodate de potassium commence à se décomposer vers 550°. Nous reproduisons ici, figure 6, les courbes de thermolyse des iodates hydratés, dans le seul but de mettre en évidence les paliers des iodates anhydres. Les vitesses de chauffe sont de 100° et 150°/heure.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Ces divers iodates ont été étudiés par spectrographie d'absorption infrarouge entre 300 et 4 000 cm^{-1} (55). Nous avons voulu obtenir les iodates deutérés correspondants aux iodates hydratés. L'iodate de sodium anhydre, dissous dans l'eau lourde, laisse déposer des cristaux de l'iodate de sodium monodeutéié $\text{NaIO}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Les autres iodates hydratés étant insolubles (calcium, baryum, strontium), nous avons préparé les iodates deutérés en les précipitant directement à partir de solutions dans l'eau lourde de chlorure (anhydre) du métal, et d'iodate de potassium. L'iodate de magnésium deutéré a été obtenu en attaquant le carbonate de magnésium par une solution d'acide iodique lourd. Toutes ces opérations ont été effectuées dans un caisson hermétique à l'air humide.

Nous présentons, dans le tableau V, les bandes présentes dans les spectres d'absorption des iodates entre 300 et 1 800 cm^{-1} (nombres d'ondes en cm^{-1}).

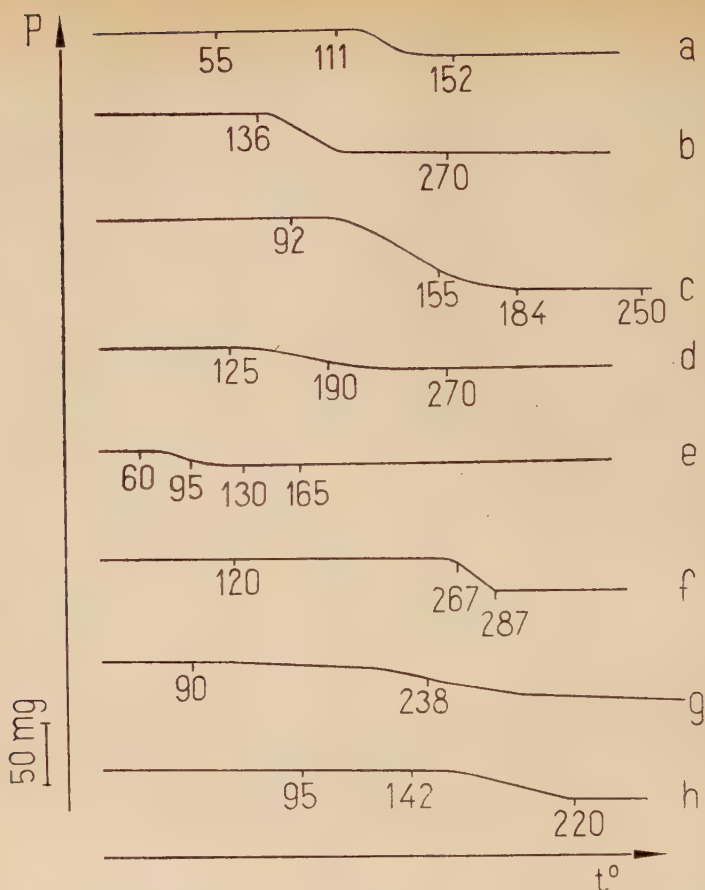


TABLEAU V

Na :	325 (F)	350 (F)	372 (F)	509 (f)	571 (F)	740 (F)	770 (F)	787 (f)	804 (m)
K :	327 (F)	351 (F)				738 (f)	755 (F)		798 (m)
Li :								784 (F)	
Mg :	355 (F)	357 (F)	415 (f)	460 (m)	546 (m)		766 (F)	788 (m)	808 (m)
Ca :	325 (F)	351 (F)	373 (F)	521 (m)	548 (m)	746 (F)	759-771-777 (F)		816-827-837 (F)
Sr :	325 (F)	371 (F)	391 (F)		557 (F)		750 (F)	785 (f)	812-823 (m)
Ba :	315-343	362 (F)	382 (F)				752-762 (F)	785 (f)	803-808 (F)
Cu :	339 (f)	357 (f)	381 (m)	445 (F)	592 (f)	725 (f)	743 (F)	765 (m)	798 (f)
Ag :	330 (F)	359 (F)	393 (m)				698-710 (F)	743 (F)	768 (F)
Zn :	328 (F)	389 (F)		426 (F)			765 (F)	790 (m)	840 (f)
Cd :	325 (F)	345 (m)	365 (F)	409 (F)			765 (F)	785 (f)	806 (m)
Mn :	326 (F)	374 (F)	406 (F)				770 (F)		828 (f)
Ni :	330 (F)	372 (m)	405 (F)	448 (F)	497 (f)		763 (F)		804 (m)
Co :	330 (F)	355 (F)	395 (f)	446 (F)	494 (f)	582 (m)	753 (F)	777 (m)	802 (m) 814
Pb :	324 (F)	374 (F)				695 (F)	711 (F)	745 (F)	763 (F) 780

Il apparaît beaucoup plus de bandes que la théorie n'en laisse prévoir (symétrie C_{3v} , quatre vibrations fondamentales).

L'iodate de potassium, qui cristallise anhydre, présente un spectre assez simple. On peut vraisemblablement faire les attributions suivantes : ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1} . Les nombres d'ondes de ν_2 et ν_4 sont en bon accord avec les données Raman, mais les valeurs obtenues pour ν_1 et ν_3 sont plus basses. Il peut, malgré tout, y avoir une différence, car les spectres de diffusion concernent la solution.

L'iodate de sodium est caractérisé par un spectre beaucoup plus complexe. On peut expliquer les bandes 372, 740 et 787 cm^{-1} par l'effet du couplage (il y a quatre molécules dans la maille cristalline), mais non les bandes 509 et 571 cm^{-1} . Or, l'iodate de sodium cristallise avec une molécule d'eau. Par déshydratation, les bandes 509 et 571 cm^{-1} disparaissent. Par deutération, elles se déplacent à 418 et 445 cm^{-1} . Nous pouvons donc supposer que ces deux bandes sont des bandes de rotation gênée de l'eau.

L'iodate de lithium a une structure qui diffère fondamentalement de celle des autres iodates alcalins, par l'absence d'ions IO_3^- séparés. On n'observe qu'une seule forte bande à 784 cm^{-1} .

Les iodates alcalino-terreux cristallisent avec de l'eau : $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les spectres des iodates de baryum anhydre et hydraté se montrent absolument identiques. On peut penser que les dédoublements observés sont provoqués par des couplages, et que ν_1 donne naissance à l'ensemble 752-762 cm^{-1} , ν_2 à 362-382 cm^{-1} , ν_3 à 785-803-808 cm^{-1} et ν_4 à 315-343 cm^{-1} . Les trois autres iodates présentent des spectres beaucoup plus compliqués, avec, en particulier, des bandes parasites entre 400 et 650 cm^{-1} . Après déshydratation, ces bandes supplémentaires sont éliminées :

Mg :	329 (F)	363 (f)	398 (F)	422 (F)	774 (F)	808 (m)
Ca :					744 (f)	770 (m)
Sr :	329 (F)		385 (F)	418 (f)	762 (F)	790 (f)
						cm ⁻¹

Ces spectres peuvent mieux se comparer à celui de l'iodate de potassium, avec ν_1 760 à 775 cm^{-1} , ν_2 363 à 385 cm^{-1} , ν_3 795 à 808 cm^{-1} et ν_4 329 cm^{-1} . Voici les renseignements apportés par la deutération. La bande de 557 cm^{-1} de l'iodate de strontium monohydraté se déplace par deutération à 445 cm^{-1} : on peut penser que c'est une bande de rotation gênée de l'eau. De même, les deux bandes de 521 et 548 cm^{-1} qui émigrent à 408 et 475 cm^{-1} dans le spectre de l'iodate de calcium hexadeuté. Par contre, les bandes 816-827-837 cm^{-1} qui disparaissent par déshydratation, ne varient pas par deutération. Elles ne sont donc pas dues à l'eau, mais caractérisent le groupement iodate. L'état physique du sel anhydre (obtenu par chauffage du sel hydraté à 250°) est peut-être assez différent de celui du sel hydraté pour provoquer un affaiblissement.

sement des bandes (on n'observe d'ailleurs aucune bande dans la région du bromure de césium). Pour l'iodate de calcium, on ne peut faire aucune attribution précise, du moins dans la région des vibrations de valence. Enfin, la bande 546 cm^{-1} de l'iodate de magnésium hydraté ne se retrouve plus dans le spectre du corps deutéré. Le spectre obtenu étant défectueux, il paraît difficile de reconnaître la bande déplacée par deutération.

L'iodate de cuivre, hydraté ou anhydre, donne un spectre très riche en bandes. La bande forte de 445 cm^{-1} est peut-être une combinaison entre la bande de 339 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau, vers $100\text{--}120\text{ cm}^{-1}$. La possibilité de formation d'iodate basique expliquerait peut-être la multiplicité des bandes.

L'iodate d'argent présente un spectre assez simple dans la région de basses fréquences : ν_2 donne naissance à l'ensemble $359\text{--}393\text{ cm}^{-1}$ et ν_4 à la bande de 330 cm^{-1} . Dans la région des vibrations de valence, les attributions précises restent prématurées.

Les iodates de zinc, cadmium et manganèse présentent des spectres dont les bandes supplémentaires peuvent s'expliquer par des couplages.

La bande de 497 cm^{-1} de l'iodate de nickel hydraté disparaît par déshydratation. Les bandes 405 et 448 cm^{-1} restent par contre inchangées ; la bande 405 cm^{-1} s'expliquerait par un couplage, et la bande 448 cm^{-1} par une combinaison entre la bande 330 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau (vers 120 cm^{-1}). De même, pour l'iodate de cobalt, les bandes 494 et 582 cm^{-1} disparaissent par déshydratation, mais non la bande 446 cm^{-1} , qui apparaîtrait comme une combinaison entre la bande 330 cm^{-1} et une bande de vibration du réseau.

Enfin, dans le spectre de l'iodate de plomb, ν_2 correspondrait à la bande 374 cm^{-1} , et ν_4 à la bande 324 cm^{-1} . Mais on ne peut faire aucune attribution précise dans la région des vibrations de valence.

Nous avons également effectué les spectres des iodates hydratés entre $1\,600$ et $4\,000\text{ cm}^{-1}$, dans le but d'étudier les bandes caractéristiques de l'eau. Nous reproduisons les résultats (en cm^{-1}) dans le tableau VI. Les nombres indiqués varient par deutération, avec des rapports allant de $1,30$ à $1,36$.

TABLEAU VI

Na : 1 648 (f)	3 253 (f)	3 382 (F)	3 473 (f)
Mg : 1 671 (f)	3 210 (F)	3 343 (f)	
Ca : 1 608 (f)	3 210 (f)	3 374 (m)	3 422 (F)
Sr : 1 592 (f)	3 169 (f)	3 385 (F)	
Ba :		3 374 (F)	
Ni : 1 650 (f)		3 396 (F)	
Co : 1 635 (f)		3 328 (F)	

La bande correspondant à la vibration de déformation de l'eau (vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$) est toujours très faible. Dans la région des vibrations de valence, on observe en général une forte bande, accompagnée d'une ou de deux bandes faibles.

En résumé, l'iodate de potassium est le représentant le plus simple de tous les iodates, du point de vue spectrographique. On peut identifier dans son spectre d'absorption infrarouge les vibrations fondamentales de l'ion IO_3^- (symétrie C_{3v}) : $\nu_1\,755$, $\nu_2\,351$, $\nu_3\,798$ et $\nu_4\,327\text{ cm}^{-1}$. Les autres iodates, hydratés, montrent des bandes supplémentaires, qui disparaissent en général par déshydratation. Si elles se déplacent par deutération, elles peuvent représenter des bandes de rotation gênée des molécules d'eau.

CHAPITRE IV

Sulfites.

A. — Sulfites neutres. Ion SO_3^{--} .

Étude générale. — Le diagramme de rayons X du sulfite de sodium fournit les renseignements suivants : il y a deux molécules de sulfite dans la maille hexagonale ; les groupements SO_3 sont semblables aux groupements ClO_3 des chlorates ; ils sont donc formés de pyramides triangulaires (26).

H. Nisi (27) réalise les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses de sulfites de sodium et de potassium (raie commune à ces deux sels, à 968 cm^{-1}). R. G. Dickinson et R. T. Dillon (8) trouvent une raie à 988 cm^{-1} pour une solution aqueuse de sulfite de potassium. P. Fadda (28) indique les nombres 471 , 602 et 984 cm^{-1} . J. Gupta et M. Prasad Guha (29) effectuent le spectre Raman d'une solution saturée fraîche de sulfite de sodium, et observent quatre raies ; ils en déduisent que ce spectre ressemble plus à celui des molécules pyramidales du type PCl_3 , qu'à celui de NO_3 plan. H. Siebert (17) fournit les nombres et les attributions suivants, pour une solution aqueuse de sulfite de sodium : $\nu_1\,968$, $\nu_2\,618$, $\nu_3\,932$ et $\nu_4\,465\text{ cm}^{-1}$; mais la fréquence 932 est hypothétique ; Siebert ne l'observe pas. J. C. Evans et H. J. Bernstein (30) trouvent également quatre raies dans le spectre Raman du sulfite de sodium. Enfin, A. Simon et K. Waldmann (31) étudient les spectres Raman de solutions aqueuses et de cristaux de sulfite de sodium. Pour les solutions, ils indiquent : $\nu_1\,966$, $\nu_2\,612$, ν_3 non observée et $\nu_4\,471\text{ cm}^{-1}$; pour les cristaux de sulfite anhydre : $\nu_1\,983$, $\nu_2\,632$, $\nu_3\,947$ et $\nu_4\,494\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 , ayant la signification don-

née au chapitre premier, et caractérisant les vibrations des molécules AX_3 de symétrie C_{3v}). On peut remarquer que la fréquence de ν_1 est supérieure à celle de ν_3 (l'inverse se produit pour les chlorates, bromates et iodates) ; cette attribution paraît justifiée, car la raie de plus haute fréquence se montre la plus intense.

En absorption infrarouge, F. A. Miller et C. H. Wilkins (7) donnent les spectres de quelques sulfites, vraisemblablement oxydés partiellement en sulfates.

Ainsi donc, l'étude par rayons X et diffusion Raman du sulfite de sodium conduit à penser que les ions SO_3^{--} se présentent, comme les ions ClO_3^- , BrO_3^- et IO_3^- sous forme de pyramides régulières de symétrie C_{3v} .

Préparation des sulfites. — Notre but a été d'obtenir des corps très purs, non oxydés partiellement en sulfates. Nous avons pris certaines précautions pour éviter l'oxydation : emploi d'eau privée d'air par ébullition, évaporation sous vide, addition d'alcool servant de catalyseur négatif, etc.

a) *Préparations à partir d'anhydride sulfureux.* — Les sulfites de sodium et de potassium sont obtenus en saturant à l'ébullition, par du gaz sulfureux, une solution aqueuse de soude ou de potasse (à 50 p. 100). Les deux sels cristallisent par refroidissement. Le sulfite mixte de sodium et de potassium se forme à partir d'une solution obtenue en saturant par la potasse de l'hydrogénosulfite de sodium.

Le sulfite d'argent se prépare en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans une solution de nitrate d'argent.

Les sulfites de magnésium, cadmium, zinc, nickel résultent de l'action du gaz sulfureux sur une suspension aqueuse d'oxyde ou de carbonate du métal. Le carbonate de cuivre II se dissout dans l'eau saturée de gaz sulfureux ; par chauffage de cette solution, le sel de Chevreul $Cu[(SO_3)Cu]_2 \cdot 2 H_2O$, brun rouge, précipite.

b) *Doubles décompositions entre le sulfite de sodium et un sel métallique.* — Pour préparer des sulfites insolubles par double décomposition entre le sulfite de sodium et un sel métallique, nous avons opéré en atmosphère d'azote. Précipitation, filtration et lavage sont effectués à l'abri de l'air. Nous obtenons ainsi les sels de calcium, strontium, baryum, plomb et uranyle. Un essai de préparation du sulfite de cobalt par cette méthode a conduit à un sel qui noircit rapidement au cours de la filtration.

Tous ces sulfites sont conservés en atmosphère sèche. Les sels ainsi obtenus sont exempts de sulfates ; leurs spectres d'absorption infrarouge ne comportent pas les bandes très caractéristiques de ces derniers ($450, 610, 981$ et 1100 cm^{-1}). L'absorption infrarouge est un moyen de déceler l'oxydation, même très partielle, d'un sulfite en sulfate.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons réalisé les spectres d'absorption infrarouge de ces sulfites entre 300 et $1\,800\text{ cm}^{-1}$ (56). L'oxydation étant plus lente en atmosphère sèche, on a souvent préparé les cuves dans un caisson hermétique à l'air humide. Le sulfite d'argent décomposant les lamelles de bromure de césium, nous avons enregistré son spectre entre lamelles de bromo-iodure de thallium, corps transparent dans la région étudiée. Nous représentons dans le tableau VII les maximums d'absorption observés (en cm^{-1}).

TABLEAU VII

Na :	493 (F)		626 (F)		972 (TF)	1 138 (f)	1 214 (f)
K :	478 (F)		619 (F)		965 (TF)	1 128 (f)	1 180 (f)
NaK :	485 (f)	512 (f)	616 (F)		972 (TF)		
Ca :	445 (m)	487 (m)	517 (m)	649 (F)	941 (F)	953 (f)	1 012 (f)
Sr :	497 (F)	519 (F)		640 (F)	930 (F)	958 (F)	1 005 (f)
Ba :	493 (F)	508 (m)		630 (F)	930 (F)	951 (F)	981 (f)
Ag :	476 (F)	494 (m)		631 (m)	915 (F)	953 (F)	998 (F)
Cd :	475 (F)	527 (F)		649 (F)	892 (m)	937 (F)	965 (m)
Pb :	472 (m)	483 (m)		625 (F)	897 (F)	969 (f)	1 018 (f)
UO ₂ :	483 (m)			633 (F)	827 (m)	854 (F)	921 (m)
Cu :	359 (F)	481 (F)		633 (F)	686 (F)	862 (f)	912 (F)
							930 (f)
							975 (m)
							1 008 (F)
							1 028 (F)

On observe trois régions principales d'absorption. La première se situe vers 480 cm^{-1} . Elle peut correspondre à la vibration ν_4 . Le dédoublement de cette vibration s'explique par un couplage des oscillations. La deuxième, vers 630 cm^{-1} , correspond au mode de vibration de déformation ν_2 . Les deux vibrations de valence ν_1 et ν_3 se situent dans la troisième région, allant de 930 à $1\,000\text{ cm}^{-1}$. Pour les sulfites de sodium et de potassium, ainsi que pour le sulfite mixte de sodium et potassium, on n'observe qu'une très forte absorption vers 970 cm^{-1} . En diffusion Raman, A. Simon et K. Waldmann (31) trouvent deux raies à 983 et 947 cm^{-1} , qu'ils attribuent respectivement à ν_1 et ν_3 . D'après nos résultats, nous pouvons seulement penser que cette très forte bande de 970 cm^{-1} correspond aux deux vibrations ν_1 et ν_3 qui sont très rapprochées. Nous observons par ailleurs, dans le spectre d'une solution saturée de sulfite de sodium (spectre fait avec des lamelles de bromo-iodure de thallium), une seule forte bande à 938 cm^{-1} . Il y a un net déplacement par rapport aux spectres d'absorption des solides, et aux spectres de diffusion des solutions.

Pour les autres sulfites, on observe plusieurs bandes d'absorption entre 930 et $1\,000\text{ cm}^{-1}$. La comparaison avec les spectres Raman pourrait être en faveur de l'attribution des bandes 970 et 930 cm^{-1} , respectivement à ν_1 et ν_3 . Mais, en raison du couplage possible des oscillations, on ne peut être certain de cette attribution.

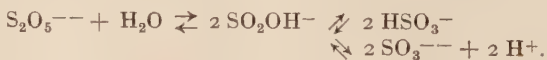
Les bandes faibles supplémentaires (vers $1\,000$ – $1\,200\text{ cm}^{-1}$) peuvent être considérées comme des harmoniques de la bande proche de 500 cm^{-1} , ou de la bande de 630 cm^{-1} .

Le sulfite d'uranyle présente, en plus des bandes caractéristiques de l'ion SO_3^{--} , les bandes du groupement uranyle. Quant au sel de Chevreul, son spectre montre beaucoup plus de bandes que ceux des autres sulfites. On pense d'ailleurs que c'est un complexe de formule $\text{Cu}[\text{SO}_3\text{Cu}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui expliquerait la multiplicité des bandes.

En résumé, les ions sulfites SO_3^{--} ont certainement une structure pyramidale. Les fréquences fondamentales se situent dans les régions suivantes : 480 , 630 et 930 – $1\,000\text{ cm}^{-1}$. ν_2 donne naissance à une bande vers 630 cm^{-1} , ν_4 à une ou deux bandes vers 480 cm^{-1} . Parmi les bandes de l'intervalle 930 – $1\,000\text{ cm}^{-1}$, on ne peut distinguer avec certitude celles qui correspondent à ν_1 et ν_3 .

B. — Hydrogénosulfites. Ion HSO_3^- .

Étude générale. — A. Simon et K. Waldmann (32) ont montré que dans les solutions aqueuses d'hydrogénosulfites, on trouve, à côté d'ions $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$, des ions HSO_3^- avec liaison S-H, et, en faible concentration, des ions SO_3^{--} , ainsi que des ions SO_2OH^- . Par ailleurs, A. Simon et H. Kriegsmann (33) et A. Simon, H. Kriegsmann et H. Dutz (34) comparent les ions HSO_3^- et CH_3SO_3^- . Ce dernier a une structure de symétrie C_{3v} ; le remplacement dans CH_3SO_3^- du groupement méthyle par H conduit également pour HSO_3^- à une structure de symétrie C_{3v} . Pour une molécule à cinq atomes, de cette symétrie, les règles de sélection permettent six fréquences fondamentales. Les auteurs cités font alors les attributions suivantes : les raies 457 et 586 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de S-O ; les raies $1\,019$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations de valence S-O ; la raie de $2\,532\text{ cm}^{-1}$ à la vibration de valence S-H ; la raie de 709 cm^{-1} peut correspondre à la vibration de valence symétrique S-O de l'ion SO_2OH^- ; et la raie $1\,089\text{ cm}^{-1}$ se trouve aussi dans le spectre de $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$. Les équilibres suivants sont admis :



Préparation. — Nous avons étudié l'hydrogénosulfite de sodium. Ce sel s'obtient en saturant de la soude 2 N par le gaz sulfureux. La solution est concentrée dans un dessiccateur à vide, en présence d'anhydride phosphorique. On peut également l'obtenir en faisant agir de l'acide chlorhydrique (environ normal) sur une solution concentrée de sulfite de sodium (35). La réaction : $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{NaCl}$, se

produit ; le virage est net avec l'hélianthine. On obtient évidemment un mélange d'hydrogénosulfite et de chlorure de sodium : mais celui-ci, ne donnant pas de bandes d'absorption, ne nous gênait pas dans notre étude.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons opéré en solution aqueuse. Une goutte de celle-ci est placée entre deux lamelles de bromo-iodure de thallium, substance insoluble dans l'eau, et transparente dans l'infrarouge. Nous n'avons obtenu aucun résultat au-delà de $15\ \mu$. Les maximums d'absorption sont consignés dans le tableau VIII (en cm^{-1}).

TABLEAU VIII

NaHSO_3 (soude + SO_2) solution aqueuse . . .	965 (m)	1 024 (F)	1 067 (F)	1 154 (m)	1 207 (m)
NaHSO_3 + NaCl solu- tion aqueuse . . .	967 (m)	1 024 (F)	1 091 (F)	1 154 (f)	1 207 (m)

Faisons cristalliser ces deux solutions les spectres des cristaux obtenus sont absolument identiques à celui du pyrosulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Ceci correspond bien au fait que l'hydrogénosulfite n'existe qu'en solution.

La raie $709\ \text{cm}^{-1}$, observée en diffusion, n'existe pas dans le spectre infrarouge. Par contre, on trouve une bande à $965\ \text{cm}^{-1}$. Elle peut être due, ainsi que celle de $1\ 067$ - $1\ 091\ \text{cm}^{-1}$, à la présence d'ions $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ dans la solution ; cela paraît probable, car nous opérons sur des solutions concentrées, pour obtenir des spectres satisfaisants. Les bandes $1\ 024$ et $1\ 154\ \text{cm}^{-1}$ peuvent correspondre aux vibrations de valence S-O. Nous n'avons pas observé la vibration de valence S-H ($2\ 532\ \text{cm}^{-1}$ en diffusion) ; elle doit être faible en absorption et a peut-être échappé à notre recherche. Le fait qu'il n'apparaisse aucune bande pouvant correspondre à des vibrations OH, est un argument en faveur de la forme HSO_3^- avec liaison S-H.

C. — Pyrosulfites. Ion $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$.

Les résultats donnés par les rayons X ne sont pas concordants W. H. Zachariasen (36) et O. Stelling (37) adoptent, le premier une formule avec liaison S-S, le second avec pont S-O-S. D'après A. Simon et K. Waldmann (30) et A. Simon, K. Waldmann et E. Steger (38) (diffusion Raman et absorption infrarouge), on doit, conformément à Stelling, considérer comme seule valable la formule avec pont S-O-S ; ces

mêmes auteurs affirment de plus que $S_2O_5^{--}$ a une structure spatiale de symétrie C_{2v} . Leur position est étayée par les arguments suivants : il n'y a qu'une seule raie très forte dans la région de hautes fréquences (pour toutes les autres formes moléculaires, on peut en attendre davantage) ; l'hypothèse d'un pont S-O-S entraîne une plus grande symétrie ; or, parmi les sulfites, le pyrosulfite constitue la forme la plus stable ; en outre, $S_2O_5^{--}$ se décompose dans l'eau en ions HSO_3^- , ce qui est plus conforme avec une structure à pont S-O-S, qu'avec une configuration à liaison S-S (il faudrait alors s'attendre à une autre décomposition par exemple $HSO_4^- + HSO_2^-$). Simon et coll. (dont les résultats, en cm^{-1} , sont consignés dans le tableau IX) font les attributions suivantes : la raie Raman intense de 1052 cm^{-1} correspond (comme la bande faible de 1062 cm^{-1} en absorption) à la vibration symétrique de valence S-O, de classe A_1 ; les raies 1089 et 1193 cm^{-1} (faibles) représentent les vibrations symétriques de valence S-O, de classes B_1 et B_2 (1087 et 1178 cm^{-1} en absorption) ; la raie faible 966 cm^{-1} (forte en absorption à 977 cm^{-1}) est considérée comme une vibration de valence antisymétrique de la chaîne S-O-S ; la raie 655 cm^{-1} forte en diffusion (651 cm^{-1} faible en absorption) représente la vibration de valence symétrique de la chaîne S-O-S ; et la raie 423 cm^{-1} est, soit une vibration de déformation de S-O, soit une vibration de la chaîne S-O-S.

De notre côté, nous formons aussi l'hypothèse de la structure $O_2S-O-SO_2$, de symétrie C_{2v} , les atomes n'étant pas tous dans le même plan. On doit s'attendre à quinze vibrations, dont douze actives en absorption. En première approximation, on peut décomposer le groupement S_2O_5 en trois groupements triatomiques angulaires : un groupement S-O-S et deux groupements SO_2 . Les forces de liaisons entre S et O ne sont pas les mêmes dans les deux cas, et par suite les bandes d'absorption correspondantes seront différentes. Les trois vibrations de chacun des groupements SO_2 , couplées en phase et en opposition de phase, donnent naissance à six vibrations distinctes. Le groupement S-O-S vibre de trois façons différentes. On tient compte en plus des trois rotations des groupements SO_2 (rotations qui ne conduiraient à aucune bande, si les groupements étaient isolés), couplées en phase et en opposition de phase. Nous obtenons bien ainsi quinze vibrations (voir (39)).

Nous observons une grande analogie entre les spectres des pyrosulfites de sodium et de potassium (tableau IX), surtout dans la région de basses fréquences. Nous pensons que la bande de 457 cm^{-1} correspond à une vibration de déformation de SO_2 , et non à une vibration de déformation de S-O-S. En effet, la vibration de déformation de P-O-P a été trouvée à 350 cm^{-1} par J. Lecomte et coll. (39) ; S et P étant très voisins comme poids atomiques, on peut penser que la vibration de déformation de S-O-S doit aussi se trouver vers 350 cm^{-1} (on observe d'ailleurs dans le spectre Raman une raie faible à 372 cm^{-1}). Les bandes

TABLEAU IX

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide IR*	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide R**	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide IR*	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide IR**	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ solide R**	S_2O_5 — solution R**
457 (F)		443 (F)			423 (7)
512 (m)		512 (m)			471 (00)
521 (m)		518 (m)			505 (21)
551 (f)		562 (F)			552 (1)
618 (F)	659 (6)	616 (F)	651 (m)	652 (5)	620 (6)
629 (F)	694 (00)	629 (F)			655 (6)
999 (m)	977 (0)	978 (F)	978 (F)	970 (1/2)	966 (0)
1 061 (F)	1 065 (5)	1 061 (m)	1 062 (m)	1 060 (5)	1 052 (8)
1 123 (F)	1 090 (00)	1 086 (F)	1 087 (F)	1 088 (1)	1 089 (1)
1 146 (F)		1 178 (F)	1 178 (tF)	1 122 (00)	
1 187 (tf)	1 175 (1/2)		1 192 (F) ?	1 177 (1)	1 193 (0)
1 233 (m)	1 201 (1/2)	1 242 (f)			
1 266 (m)					

(IR = infrarouge, R = Raman ; * mesures personnelles ; ** mesures de Simon).

618-629 cm^{-1} représentent la vibration de valence symétrique de S-O-S (vraisemblable, car il leur correspond une raie forte en diffusion) ; et la bande 999 cm^{-1} la vibration antisymétrique de valence de S-O-S. La bande 1 061 cm^{-1} a son correspondant en diffusion à 1 052 cm^{-1} ; cette raie est très forte, et doit donc représenter une vibration symétrique ; il est par suite vraisemblable d'attribuer la bande de 1 061 cm^{-1} à la vibration symétrique de valence de SO_2 . Les deux bandes 1 123 et 1 146 cm^{-1} pour le sel de sodium, et 1 086 et 1 178 cm^{-1} pour le sel de potassium, correspondent aux vibrations de valence antisymétriques de SO_2 (dédouplements dus aux couplages). Les faibles bandes vers 1 200 cm^{-1} sont peut-être des harmoniques de la vibration 618-629 cm^{-1} . Il est possible que les autres bandes (512-521-551 cm^{-1}) représentent les rotations de SO_2 , mais toute attribution plus précise paraît prématurée (57).

CHAPITRE V

Sélénites.

A. — Sélénites neutres. Ion SeO_3^{--} .

Étude générale. — L'acide sélénieux H_2SeO_3 a une structure cristalline formée de pyramides SeO_3 liées les unes aux autres par des ponts d'hydrogène (40). G. Gattow (41), en étudiant la chalcomenite

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, signale l'existence de groupements SeO_3 en forme de pyramides triangulaires.

C. S. Venkateswaran (42) effectue les spectres de diffusion Raman de solutions de sélénite et d'hydrogénosélénite de sodium. Pour une solution de sélénite de sodium, il fournit les nombres suivants : 375-598, 734, 806 et 862 cm^{-1} . H. Siebert (17) (spectre de diffusion de solutions aqueuses de sélénite de sodium) émet l'hypothèse de la configuration pyramidale SeO_3 de symétrie C_{3v} , et fait alors les attributions suivantes : 807 (ν_1), 432 (ν_2), 737 (ν_3) et 374 (ν_4) cm^{-1} . Comme pour les sulfites, la fréquence de ν_1 est supérieure à celle de ν_3 ; car la raie 807 cm^{-1} est plus intense que la raie 737 cm^{-1} .

Préparation des sélénites. — Les produits de départ sont le sélénite de sodium du commerce et l'anhydride sélénieux.

1) SÉLÉNITES DE SODIUM. — Nous avons remarqué rapidement que le sélénite de sodium du commerce contenait de l'hydrogénosélénite (pH des solutions, courbe de thermolyse, spectre infrarouge très chargé en bandes). Aussi, avons-nous essayé de préparer du sélénite de sodium pur, exempt d'hydrogénosélénite. Pour cela, nous avons neutralisé l'acide sélénieux par la soude, ou *vice versa*. Les courbes *a* et *b* de la figure 7 (on a porté en abscisses les volumes, en millilitres, de soude $\text{N}/2$ ou d'acide $\text{N}/2$ versés, et en ordonnées le pH) mettent en évidence la formation de sélénite neutre à pH 10,5 et d'hydrogénosélénite à pH 5,3. La solution à pH 10,5 laisse déposer des cristaux de sélénite de sodium anhydre : ces cristaux s'altèrent rapidement par hydrolyse.

2) SÉLÉNITES DE POTASSIUM. — Nous avons également étudié la neutralisation de l'acide sélénieux par la potasse, et *vice versa*. Les courbes *c* et *d* de la figure 7 montrent que l'hydrogénosélénite se forme à pH 5,5 et le sélénite neutre à pH 10,5. Les cristaux formés sont extrêmement altérables : nous les avons toujours obtenus souillés d'hydrogénosélénite.

3) SÉLÉNITES DE LITHIUM. — Nous avons obtenu les sélénites de lithium par neutralisation de l'acide sélénieux par la lithine (courbe *e*, fig. 7). L'hydrogénosélénite se forme à pH 5,25 et le sélénite neutre à pH 10,45. Les cristaux obtenus sont toujours souillés d'hydrogénosélénite. Par l'action de l'acide sélénieux sur le carbonate de lithium, on ne met en évidence que l'hydrogénosélénite (courbe *f*, fig. 7).

4) SÉLÉNITE DE MAGNÉSIUM. — Nous avons obtenu l'hexahydrate $\text{MgSeO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en précipitant un mélange de chlorure de magnésium, chlorure d'ammonium et ammoniacque par l'acide sélénieux ou un sélénite alcalin. Hilger (43) prépare de cette façon un heptahydrate. Boutzoureano (44) forme un trihydrate par action de l'acide sélénieux

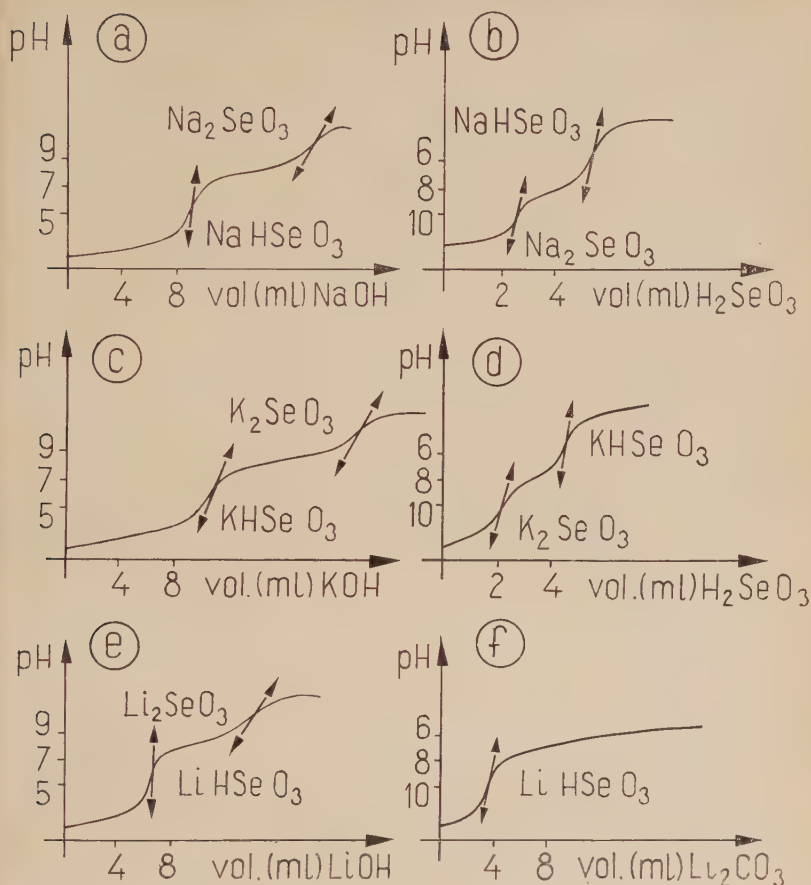


Fig. 7. — Courbes de neutralisation de l'acide sélénieux par la soude, la potasse, la lithine et le carbonate de lithium.

sur le carbonate de magnésium : nous obtenons de cette manière une substance de composition variable, vraisemblablement un mélange de sélénite et de pyrosélénite.

5) SÉLÉNITES DE CALCIUM. — Par double décomposition entre le sélénite de sodium et le chlorure de calcium, nous préparons le sélénite neutre monohydraté $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nilson (45) signale $3\text{CaSeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Par dissolution dans l'acide sélénieux de carbonate de calcium, nous n'obtenons pas, comme Berzelius (46), le sélénite neutre, mais le *pyrosélénite*, $\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, non signalé jusqu'à présent.

6) SÉLÉNITE DE STRONTIUM. — Que nous opérions par double décomposition ou par dissolution de carbonate ou d'oxyde dans l'acide sélénieux, nous arrivons toujours à des mélanges de composition variable.

7) SÉLÉNITES DE BARYUM. — Nous avons préparé le sel neutre BaSeO_3 anhydre, par double décomposition. Le monohydrate de Nilson (45) ne paraît pas confirmé (voir aussi J. L. Neal et C. R. Mac Crosky (47)). La dissolution de carbonate de baryum dans l'acide sélénieux ne conduit pas au sélénite neutre, mais au *pyrosélénite*, BaSe_2O_5 .

8) SÉLÉNITE DE CUIVRE. — Le précipité jaune, obtenu par double décomposition, se transforme en cristaux bleus, par addition d'acide sélénieux.

9) SÉLÉNITE D'ARGENT. — Le sel neutre anhydre Ag_2SeO_3 se prépare par double décomposition entre l'acide sélénieux et le nitrate d'argent.

10) SÉLÉNITE DE ZINC. — Nous obtenons le monohydrate $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par action d'un grand excès d'acide sélénieux sur l'acétate de zinc. Les cristaux, formés par double décomposition entre un sélénite alcalin et un sel de zinc, n'ont pas de composition définie (en désaccord avec Boutzoureano (48)).

11) SÉLÉNITE DE CADMIUM. — Le corps obtenu par double décomposition entre le chlorure de cadmium et le sélénite de sodium ne répond pas à la formule CdSeO_3 .

12) SÉLÉNITES DE COBALT ET DE NICKEL. — Par double décomposition, nous formons $\text{CoSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Le composé de nickel est un mélange.

13) SÉLÉNITE DE PLOMB. — Le sel préparé par double décomposition entre l'acétate de plomb et l'acide sélénieux ne répond à la formule PbSeO_3 qu'à 2,5 p. 100 près.

14) SÉLÉNITE DE ZIRCONIUM. — Nous l'avons préparé par la méthode de Claassens (49).

15) SÉLÉNITE DE NÉODYME. — Nous obtenons par double décomposition une substance de composition variable.

Nous allons étudier maintenant le comportement de ces sélénites lorsqu'on les chauffe.

Thermogravimétrie. — V. Lenher et E. J. Wechter (50) ont étudié l'action de la chaleur sur les sélénites. D'après leurs résultats, les sels de sodium, potassium et lithium s'oxydent en séléniates respectivement à 700, 875 et 720°. Il en est de même pour les sélénites de baryum et de strontium (vers 700°); mais l'oxydation du sélénite de calcium est incomplète.

Nous avons opéré avec une thermobalance Chévenard, avec une vitesse de chauffe de $300^\circ/\text{heure}$. Le *sélénite de sodium* (exempt d'hydrogénosélénite) reste stable jusqu'à 690° , puis s'oxyde, incomplètement d'ailleurs, en séléniate (fig. 8 a). L'*hydrogénosélénite de sodium* perd entre 100° et 230° une demi-molécule d'eau par molécule de NaHSeO_3 , et se transforme en pyrosélénite, suivant la réaction :

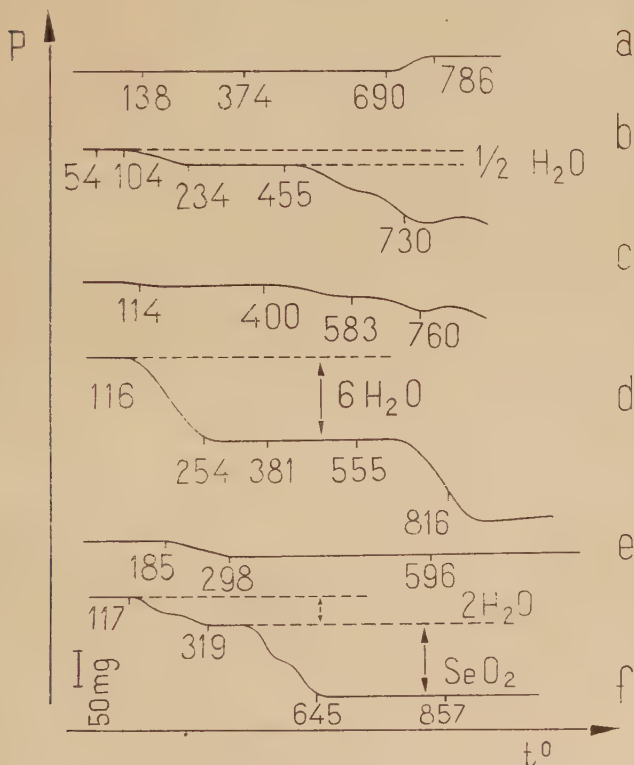


Fig. 8. — Courbes de thermolyse : (a) du sélénite de sodium, (b) de l'hydrogénosélénite de sodium, (c) du sélénite de sodium du commerce ; des sélénites : (d) de magnésium, (e) de calcium ; et (f) du pyrosélénite de calcium.

Ce nouveau sel, stable jusqu'à 400° , se décompose alors et conduit au sélénite neutre (fig. 8 b). Pour les cristaux de sélénite neutre souillés d'hydrogénosélénite, la courbe de thermolyse correspondante est intermédiaire entre les deux précédentes (fig. 8 c). Le *sélénite de magnésium*, $\text{MgSeO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, se déshydrate entre 100° et 250° , et reste stable

jusqu'à 750°; puis, il se décompose et conduit à l'oxyde de magnésium (fig. 8 d). Le *sélénite de calcium* $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se déshydrate vers 185°, puis reste stable jusqu'à 1000°, sans manifester d'oxydation en séléniat (fig. 8 e). Le *pyrosélénite de calcium*, $\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, perd deux molécules d'eau entre 117° et 300°, puis une molécule de SeO_2 , et conduit vers 550° au sélénite neutre (fig. 8 f). Le *sélénite de baryum* BaSeO_3 est stable jusqu'à 650°, puis s'oxyde en séléniat (fig. 9 a). Le

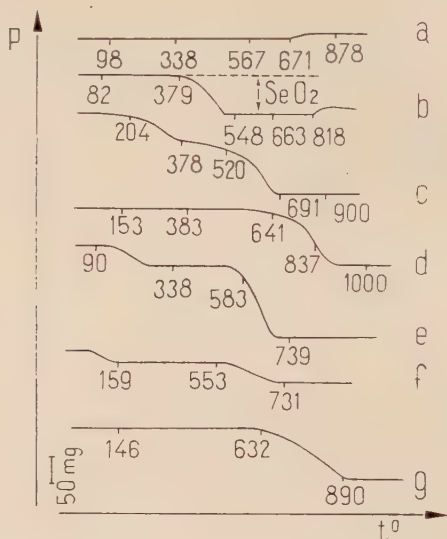


Fig. 9. — Courbes de thermolyse : (a) du sélénite de baryum, (b) du pyrosélénite de baryum ; des sélénites : (c) de cuivre, (d) d'argent, (e) de zinc, (f) de cobalt, et (g) de plomb.

pyrosélénite de baryum, BaSe_2O_5 se décompose vers 380° avec perte de SeO_2 , et se transforme vers 500° en sélénite neutre BaSeO_3 (fig. 9 b). Le *sélénite de cuivre* se déshydrate vers 150°, puis se décompose progressivement et mène vers 700° à l'oxyde de cuivre (fig. 9 c). Le *sélénite d'argent* se décompose vers 600°. Vers 1000°, il reste dans le creuset un dépôt formé d'un miroir d'argent et d'un peu de sélénium (fig. 9 d). Le *sélénite de zinc*, $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se déshydrate vers 100°. Il se décompose vers 550° et mène à l'oxyde de zinc (fig. 9 e). Le *sélénite de cobalt*, $\text{CoSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, se déshydrate entre 100° et 150°, se décompose vers 600°, en conduisant à l'oxyde de cobalt (fig. 9 f). Le *sélénite de plomb* reste stable jusqu'à 630° (fig. 9 g).

Chromatographie. — Nous avons fait quelques expériences de chromatographie (ascendante, sur papier), dans le but d'obtenir des séparations entre sélénite et hydrogénosélénite, et de déceler éventuellement des traces d'hydrogénosélénite dans les solutions de sélénites normaux. Nous avons utilisé une cloche Shandon. Le solvant est un mélange (3/1 en volumes) isopropanol-eau. Les expériences durent 16 heures. On emploie comme révélateur un mélange (1/1 en volumes) d'iodure de potassium (solution aqueuse à 5 p. 100) et d'acide nitrique 1,5 N.

Nous avons étudié les sélénites insolubles dans l'eau, en solution dans l'acide nitrique 0,3 N. Les valeurs de R_F varient de 0,25 à 0,26 suivant le cation, et sont sensiblement les mêmes pour les sélénites et les pyrosélénites.

Le sélénite de sodium (en solution aqueuse fraîche à 0,5 p. 100) donne une tache de R_F 0,111; l'hydrogénosélénite de sodium (en solution aqueuse à 0,5 p. 100) en fournit deux, de R_F 0,136 et 0,258; une solution vieillie de sélénite de sodium (0,5 p. 100) (pH 8,6 au lieu de 10,5) présente aussi deux taches, de R_F 0,128 et 0,240. Ces résultats confirment bien le fait que les solutions de sélénite neutre s'hydrolysent au cours du temps.

Électrophorèse. — On plonge une bande de papier pour chromatographie dans une solution N/10 de chlorure de potassium. On la sèche entre deux feuilles de papier-filtre. Puis, on la place entre deux plaques de verre. Les deux extrémités de la bande de papier plongent dans deux béchers contenant la même solution de chlorure de potassium N/10. On dépose les gouttes des solutions à étudier à quelques centimètres du bord du compartiment cathodique, puis, on établit une différence de potentiel continue de 200 volts. Le seul résultat positif obtenu est le suivant : dans une expérience qui dure 3 heures, le sélénite de sodium (solution à 0,5 p. 100, pH 10,5) se déplace de 139 mm vers le pôle positif, et l'hydrogénosélénite de sodium (solution à 0,5 p. 100), de 133 mm. On obtient, comme en chromatographie, une séparation sélénite-hydrogénosélénite.

Spectrographie d'absorption infrarouge. — Nous avons étudié les sélénites métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge entre 300 et $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (58).

Le spectre d'absorption du sélénite de sodium (exempt d'hydrogénosélénite) s'accorde bien avec le spectre Raman donné par H. Siebert (17). Nous obtenons en effet les nombres suivants : 387 (F), 449 (F), 740 (F) et 788 (m) cm^{-1} . Ces nombres d'ondes correspondent vraisemblablement aux vibrations ν_4 , ν_2 , ν_3 et ν_1 , respectivement. Lorsque le sélénite de sodium est souillé d'hydrogénosélénite par hydrolyse, il présente dans son spectre des bandes supplémentaires à 608, 825-835 et 848 cm^{-1} ,

bandes que l'on retrouve dans le spectre de l'hydrogénosélénite de sodium (les raies de 600 et 862 cm^{-1} indiquées par Venkateswaran sont sûrement dues à l'hydrogénosélénite de sodium).

Les autres sélénites présentent les bandes consignées dans le tableau X (nombres d'ondes en cm^{-1}).

TABLEAU X

Mg :	396 (F)	412 (F)	457 (F)	517 (m)	673 (m)	740 (m)		806 (m)	927 (F)
Ca :	375 (m)	418 (F)	430 (m)	456 (m)	629 (m)	713 (f)		784 (F)	843 (F)
Ba :	376 (F)	409 (F)	453 (F)		616 (f)	737 (F)	765 (m)	802 (F)	
Cu :	353 (F)	427 (m)	461 (m)		567 (m)	714 (m)		774 (m)	900 (f) 933 (F)
Ag :	386 (F)		441 (F)		692 (m)	727 (F)		783 (m)	790 (f)
Zn :			455 (m)		684 (f)	767 (f)		799 (f)	837 (m) 847 (m)
Co :	mauvais spectre								
Pb :	394 (m)		457 (F)		684 (f)	734 (f)	759 (f)	790 (m)	
Zr :	342 (F)	383 (F)	480 (F)	500 (f)		741 (F)		810 (m)	891 (F)

D'une manière générale, on observe quatre régions principales d'absorption. La première vers 380 cm^{-1} correspond à la vibration ν_4 (dédoubléments dus aux couplages) ; la deuxième vers 440 cm^{-1} représente la vibration ν_2 ; la vibration ν_3 donne naissance à la bande de 740 cm^{-1} ; enfin la quatrième région vers 800 cm^{-1} correspond à ν_1 . Mais on observe un certain nombre de bandes supplémentaires, en général faibles par rapport aux bandes caractéristiques de l'ion SeO_3^{--} . Elles pourraient être dues à des impuretés à l'état de traces ; par analogie avec le sélénite de sodium, on peut penser à des traces d'hydrogénosélénites. Les sélénites ont généralement tendance à être réduits, avec libération de sélénium rouge : le sel blanc devient légèrement rosé ; on pourrait penser qu'il se forme simultanément du séléniate, ce qui expliquerait les bandes vers 600 et 800-930 cm^{-1} . On peut également interpréter la bande située entre 600 et 700 cm^{-1} comme une combinaison entre la vibration de 440 cm^{-1} , et une vibration du réseau cristallin, en dehors de notre domaine d'étude, vers 175-200 cm^{-1} . La déshydratation ne nous apporte aucune indication : les spectres des sels déshydratés ne fournissent aucune bande.

Nous avons enregistré également les spectres des sélénites hydratés entre 1 600 et 4 000 cm^{-1} . Nous indiquons les maximums d'absorption (en cm^{-1}) dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Mg :	1 680 (F)	2 325 (F)	2 770 (m)	2 975 (F)	3 250 (f)	3 422 (F)
Ca :	vers 1 650 (f)			3 185 (F)	3 298 (F)	3 374 (f)
Cu :	"			3 182 (f)		3 496 (F)
Zn :	"				3 397 (F)	
Co :	"			3 120 (f)	3 224 (f)	3 430 (F)

Dans le spectre du sélénite de magnésium hexahydraté, on observe, en dehors des bandes caractéristiques de l'eau ($3\,422$ et $1\,680\text{ cm}^{-1}$), des bandes qui correspondent à des groupements OH liés ($2\,325$, $2\,770$, $2\,975\text{ cm}^{-1}$). Ce fait peut expliquer certaines bandes supplémentaires observées entre 300 et $1\,000\text{ cm}^{-1}$.

En résumé, on peut admettre que les ions SeO_3^{--} ont une structure pyramidale de symétrie C_{3v} . Les quatre vibrations fondamentales prévues sont caractérisées par : $\nu_1\ 800$, $\nu_2\ 440$, $\nu_3\ 730$ et $\nu_4\ 380\text{ cm}^{-1}$.

B. — Hydrogénosélénites. Ion HSeO_3^- .

P. Pringsheim et M. Yost (51) ont effectué les spectres de diffusion Raman de solutions aqueuses d'acide sélénieux et d'hydrogénosélénite de potassium (raies 339 et 852 cm^{-1} pour ce dernier). C. S. Venkateswaran (42) indique les raies : 335 , 603 et 862 cm^{-1} pour une solution d'hydrogénosélénite de sodium. R. Paetzold (52) montre que l'ion HSeO_3^- , à l'opposé de l'ion HSO_3^- , possède la symétrie C_s , c'est-à-dire que le proton n'est pas lié au sélénium, mais à l'oxygène. Il signale l'existence de forts ponts d'hydrogène, aussi bien à l'état solide qu'en solution aqueuse.

Nous indiquons, dans les listes suivantes, les maximums d'absorption relevés dans les spectres des hydrogénosélénites de sodium, potassium et lithium (en cm^{-1}) :

NaHSeO_3 : 315 (f), 350 (f), 397 (f), 425 (F), 449 (f), 592 (f), 607 (F), 643 (f), 783 (m), 821 (f), 845 (F), 874 (m), 894 (f), 932 (f), $1\,232$ (F), $1\,265$ (F), $2\,343$ (m), $2\,420$ (F), $2\,775$ (F), $2\,970$ (F).

KHSeO_3 : 309 (F), 354 (m), 359 (m), 396 (F), 412 (m), 495 (F), 552 (F), 580 (F), 835 (f), 854 (F), 868 (m), 966 (f), $2\,610$ (f), $2\,670$ (f), $3\,182$ (f).

LiHSeO_3 : 315 (f), 355 (f), 405 (f), 454 (m), 616 (F), 802 (F), 846 (F), 870 (F), $1\,318$ (F), $2\,620$ (f), $2\,672$ (f), $3\,182$ (f), $3\,350$ (F), $3\,395$ (f).

Nous remarquons, surtout dans le spectre du sel de sodium, des bandes caractéristiques de groupements OH liés ($2\,343$, $2\,420$, $2\,775$, $2\,970$, $1\,242$, $1\,265$). Ceci est bien en accord avec les résultats de Paetzold. Nous pensons donc qu'il n'y a pas de liaison Se-H, mais des liaisons OH. Considérons la pyramide SeO_3 de symétrie de C_{3v} , et remplaçons un des atomes d'oxygène par le radical OH (que nous regarderons comme une masse unique dans les vibrations). Le nombre de vibrations fondamentales passe alors de quatre à six. La bande $780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ peut correspondre à la vibration symétrique de valence Se-O. L'une des vibrations antisymétriques de valence Se-O est représentée par la forte bande de 850 cm^{-1} , l'autre par la bande située vers 874 cm^{-1} . Il est possible

d'attribuer la bande de $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ à la vibration symétrique de déformation de Se-O, et les bandes situées vers $300\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ aux vibrations antisymétriques de déformation de Se-O. Les bandes observées vers 600 cm^{-1} sont peut-être dues à des vibrations des groupements OH.

C. — Pyrosélénites. Ion $\text{Se}_2\text{O}_5^{--}$.

Au cours de la préparation des sélénites, il apparaît trois corps répondant aux formules $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, BaSe_2O_5 , $\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons déshydraté ce dernier, et effectué les spectres d'absorption infrarouge entre 300 cm^{-1} et $4\,000\text{ cm}^{-1}$. Il n'existe aucune donnée dans la littérature, aussi bien en diffusion qu'en absorption.

$\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_5$: 304 (m), 373 (f), 407 (m), 463 (F), 543 (F), 569 (F), 856 (F), 877 (F), 890 (F) cm^{-1} .

BaSe_2O_5 : 312 (F), 327 (F), 381 (F), 391 (F), 417 (m), 510 (F), 538 (F), 574 (F), 784 (F), 792 (F), 816 (F), 830 (F), 858 (m), 863 (m) cm^{-1} .

CaSe_2O_5 : 323 (f), 357 (m), 374 (m), 417 (m), 441 (m), 532 (F), 581 (F), 766 (f), 797 (F), 819 (F), 860 (f), 893 (F), 913 (F) cm^{-1} .

$\text{CaSe}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 324 (m), 330 (m), 391 (f), 417 (f), 460 (F), 637 (m), 780 (f), 808 (F), 830 (F), 866 (F), 1 240 (m), 1 278 (m), 1 660 (F), 2 320 (m), 2 700 (m), 3 160 (m), 3 320 (m), 3 500 (m) cm^{-1} .

On remarque que le sel de calcium hydraté peut être mis à part : on décèle dans son spectre des bandes dues à l'eau de cristallisation ($3\,320$, $1\,660\text{ cm}^{-1}$), et des bandes dues à des groupements OH liés ($2\,320$, $2\,700$, $1\,240$, $1\,278\text{ cm}^{-1}$). Il est peut-être préférable d'écrire sa formule : $\text{Ca}[\text{Se}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, en admettant, ce qui est grossièrement en accord avec l'expérience thermogravimétrique, que la moitié de l'eau est dissimulée.

Considérons maintenant les trois sels anhydres. Nous ferons, comme pour les pyrosulfites, l'hypothèse de la structure spatiale $\text{O}_2\text{Se-O-SeO}_2$ (symétrie C_{2v} , pour Se-O-Se). Nous décomposons le groupement Se_2O_5 en trois groupements triatomiques angulaires : deux groupements SeO_2 et un groupement Se-O-Se. La vibration de déformation de la chaîne Se-O-Se est caractérisée par une fréquence assez basse : elle correspond peut-être à une bande vers 300 cm^{-1} . Nous observons, vers $360\text{--}380\text{ cm}^{-1}$, des bandes qui représentent peut-être les vibrations de déformation de SeO_2 . Celles qui sont situées entre 800 et 900 cm^{-1} doivent correspondre aux vibrations symétriques et antisymétriques de valence de SeO_2 (57).

CONCLUSION

Nous avons étudié par spectrographie d'absorption infrarouge des composés minéraux renfermant le groupement XO_3 : les chlorates, bromates, iodates, sulfites et sélénites métalliques.

La comparaison de nos résultats avec ceux déjà connus en diffusion Raman nous a permis de confirmer la structure pyramidale de ces différents composés.

Nous avons rappelé que pour un groupement XO_3 , pyramidal, de symétrie C_{3v} , on devait observer dans le spectre moléculaire quatre vibrations fondamentales : ν_1 vibration de valence symétrique, simple, ν_2 vibration de déformation symétrique, simple, ν_3 vibration de valence antisymétrique, double dégénérée, ν_4 vibration de déformation antisymétrique, double dégénérée. Dans les spectres des cristaux, il fallait s'attendre à des dédoublements dus aux couplages des oscillations des molécules contenues dans la maille cristalline.

Nous avons essayé de relier chaque bande observée à un mode de vibration déterminé. La présence de l'eau de cristallisation se montre parfois très importante : certaines bandes sont attribuées à des rotations gênées de l'eau (l'emploi de l'effet d'isotopie nous a apporté d'utiles renseignements).

Les résultats les plus importants obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

1) CHLORATES. — Les quatre vibrations fondamentales de l'ion ClO_3^- pyramidal sont : ν_1 930, ν_2 610, ν_3 970-990 et ν_4 480 cm^{-1} . Les dédoublements observés sont dus aux couplages.

2) BROMATES. — Les spectres d'absorption infrarouge des bromates anhydres et monohydratés présentent les bandes 790-800, 435. 825 et 355 cm^{-1} , attribuées respectivement à ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 . Les spectres des bromates hexahydratés (cobalt, nickel, magnésium et zinc) et des bromates bihydratés correspondants présentent quelques bandes supplémentaires, qui disparaissent par déshydratation et se déplacent par deutération. Nous les avons attribuées à des rotations gênées de l'eau.

3) IODATES. — Le spectre d'absorption infrarouge de l'iodate de potassium est simple : on y reconnaît les quatre vibrations fondamentales ν_1 755, ν_2 351, ν_3 798 et ν_4 327 cm^{-1} . On observe, dans celui de l'iodate de sodium monohydraté, deux bandes supplémentaires, qui disparaissent par déshydratation et se déplacent par deutération ; elles sont dues à des rotations gênées de l'eau. Les spectres des autres iodates étudiés sont assez complexes ; nous avons expliqué les bandes supplé-

mentaires soit par des couplages, soit par des rotations gênées, soit par des combinaisons entre une vibration fondamentale et une vibration du réseau.

4) SULFITES. — a) *Sulfites neutres. Ion* SO_3^{--} . — Les vibrations fondamentales des ions SO_3^{--} sont observées dans les régions suivantes : 480, 630 et $930\text{--}1\,000\text{ cm}^{-1}$. La vibration ν_2 donne naissance à une bande vers 630 cm^{-1} et la vibration ν_4 à une ou deux bandes vers 480 cm^{-1} . Parmi les bandes de l'intervalle $930\text{--}1\,000\text{ cm}^{-1}$, on ne peut distinguer avec certitude celles qui correspondent à ν_1 et ν_3 .

b) *Hydrogénosulfite de sodium. Ion* HSO_3^- . — Nous pensons que l'ion HSO_3^- possède une structure pyramidale de symétrie C_{3v} , avec liaison S-H. Nous avons opéré sur une goutte de solution aqueuse. Les bandes $1\,024$ et $1\,154\text{ cm}^{-1}$ ont été attribuées aux vibrations de valence de S-O ; d'autres peuvent être dues à la présence de pyrosulfite dans la solution ; en évaporant celle-ci à sec, on obtient des cristaux, dont le spectre est identique à celui du pyrosulfite de sodium.

c) *Pyrosulfites. Ion* $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$. — L'ion $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ a une structure spatiale $\text{O}_2\text{S-O-SO}_2$ (symétrie C_{2v} , pont S-O-S). Nous avons décomposé le groupement S_2O_5 en deux groupements SO_2 et un groupement S-O-S. La base de notre identification repose sur le fait que les liaisons S-O ne sont pas les mêmes dans SO_2 et dans S-O-S ; par suite, les bandes d'absorption correspondantes sont différentes. Nous avons attribué les vibrations symétriques et antisymétriques de valence de SO_2 et de S-O-S et les vibrations de déformation de SO_2 et de S-O-S.

5) SÉLÉNITES. — a) *Sélénites neutres. Ion* SeO_3^{--} . — Les quatre vibrations fondamentales prévues sont caractérisées par : $\nu_1\ 800$, $\nu_2\ 440$, $\nu_3\ 730$ et $\nu_4\ 380\text{ cm}^{-1}$. Les sélénites alcalins ont tendance à s'hydrolyser : leurs spectres comportent alors les bandes des hydrogénosélénites.

b) *Hydrogénosélénites. Ion* HSeO_3^- . — Nous pensons que l'ion HSeO_3^- , contrairement à l'ion HSO_3^- , présente la symétrie C_s , c'est-à-dire que le proton est lié à l'oxygène et non au sélénium. Nous observons des bandes dues à des groupements OH assez fortement liés. Nous attribuons quelques bandes aux vibrations de valence et de déformation de Se-O.

c) *Pyrosélénites. Ion* $\text{Se}_2\text{O}_5^{--}$. — Nous faisons l'hypothèse d'une structure spatiale $\text{O}_2\text{Se-O-SeO}_2$ (symétrie C_{2v} , pont Se-O-Se), et attribuons les vibrations de valence et de déformation du groupement SeO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. W. G. WYCKOFF. — *Crystal Structures*, vol. 1.
- (2) C. SCHAEFER et M. SCHUBERT. — *Z. Phys.*, 1922, **7**, 201.
- (3) G. LASKI. — *Z. Kristal*, 1927, **65**, 607.
- (4) M. PARODI. — *C. R.*, 1937, **205**, 607.
- (5) N. DUVEAU. — *D. E. P.*, Paris, 1942.
- (6) A. K. RAMDAS. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1952, **35 A**, 249, **36 A**, 55, 60; 1953, **37 A**, 451.
- (7) F. A. MILLER et C. H. WILKINS. — *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1253.
- (8) R. G. DICKINSON et R. T. DILLON. — *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 1929, **15**, 334.
- (9) A. SILVEIRA. — *C. R.*, 1933, **197**, 1035.
- (10) S. T. SHEN, Y. T. YAO et T. Y. WU. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 235.
- (11) C. S. VENKATESWARAN. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1938, **7**, 144.
- (12) P. DAURE. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 375.
- (13) C. SCHAEFER, F. MATOSSÌ et H. ADERHOLD. — *Z. Phys.*, 1930, **65**, 289.
- (14) P. KRISNAMURTI. — *Ind. J. Phys.*, 1930, **5**, 633.
- (15) M. ROLLA. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1939, **69**, 779.
- (16) A. ROUSSET, J. LAVAL et R. LOCHET. — *C. R.*, 1943, **216**, 886.
- (17) H. SIEBERT. — *Z. anorg. Chem.*, 1954, **275**, 225.
- (18) L. COUTURE et J.-P. MATHIEU. — *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 521.
- (19) H. POULET. — *Ann. Phys.*, 1955, **10**, 908.
- (20) R. W. G. WYCKOFF. — *Crystal Structures*, vol. 1.
- (21) C. SCHAEFER et F. MATOSSÌ. — *Das ultrarote Spektrum*, 1930.
- (22) J. W. ELLIS. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 693.
- (23) C. H. MAC GILLAVRY et C. L. P. VAN ECK. — *Rec. trav. chim.*, 1943, **62**, 729.
- I. NARAY-SZABO et J. NEUGEBAUER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1280.
- (24) W. H. ZACHARIASEN et F. A. BARTA. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1626.
- (25) C. S. VENKATESWARAN. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1935, **2 A**, 119.
- (26) W. H. ZACHARIASEN et H. E. BUCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1925, **37**, 193.
- G. HÄGG. — *Z. phys. Chem.*, 1932, B **18**, 199.
- (27) H. NISI. — *Jap. Journ. of Phys.*, 1929, **5**, 119.
- (28) P. FADDA. — *Nuovo Cimento*, 1932, **9**, 168.
- (29) J. GUPTA et M. PRASAD GUHA. — *Proc. Nat. Inst. Sci., India*, 1941, **7**, 267.
- (30) J. C. EVANS et H. J. BERNSTEIN. — *Can. J. Chem.*, 1955, **33**, 1270.
- (31) A. SIMON et K. WALDMANN. — *Z. phys. Chem.*, 1955, **204**, 235.
- (32) A. SIMON et K. WALDMANN. — *Z. anorg. Chem.*, 1955, **281**, 113, 135; 1956, **284**, 36, 47; 1956, **283**, 359.
- (33) A. SIMON et H. KRIEGSMANN. — *Z. phys. Chem.*, 1955, **204**, 369; *Chem. Ber.*, 1956, **89**, 2442.
- (34) A. SIMON, H. KRIEGSMANN et H. DUTZ. — *Chem. Ber.*, 1956, **89**, 1718.
- (35) P. MONDAIN-MONVAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 97-103.
- (36) W. H. ZACHARIASEN. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 113, 923.
- (37) O. STELLING. — *Dissert. Lund.*, 1927.

- (38) A. SIMON, K. WALDMANN et E. STEGER. — *Z. anorg. Chem.*, 1956, **288**, 131.
(39) J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. MORIN et J. MORANDAT. — *C. R.*, 1959, **249**, 2681.
(40) A. F. WELLS et M. BAILEY. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1282.
(41) G. GATTOW. — *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 377.
(42) C. S. VENKATESWARAN. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1936, A **3**, 533; **4**, 178.
(43) A. HILGER. — *J. Chem. Soc.*, 1875, **28**, 533.
(44) M. BOUTZOUREANO. — *Ann. Chim. Phys.*, 1889, **18**, 289.
(45) L. F. NILSON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1875, **23**, 353.
(46) J. J. BERZELIUS. — *Ann. Chim. Phys.*, 1818, **9**, 160, 225, 337; 1822, **20**, 34, 113, 225.
(47) J. L. NEAL et C. R. MAC CROSKY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 911.
(48) M. BOUTZOUREANO. — *Bull. Soc. Chim.*, 1887, **48**, 609.
(49) A. CLAASSENS. — *Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 252.
(50) V. LENHER et E. J. WECHTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 1522.
(51) P. PRINGSHEIM et M. YOST. — *Z. Phys.*, 1929, **58**, 1-6.
(52) R. PAETZOLD. — *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 465.
(53) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1956, **242**, 2922.
(54) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1959, **249**, 236; 20^e Congrès du G. A. M. S., 1959.
(55) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1960, **250**, 1232.
(56) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1957, **244**, 2704; 20^e Congrès du G. A. M. S., 1957.
(57) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1960, **250**, 2347.
(58) C. ROCCHICCIOLI. — *C. R.*, 1958, **247**, 1108.
-

SUR QUELQUES RÉACTIONS ENTRE LE PEROXYDE DE SODIUM ET DIFFÉRENTS OXYDES A L'ÉTAT SOLIDE (*)

Par Mme MICHELINE VILTANGE

Le peroxyde de sodium, Na_2O_2 , plus communément appelé oxylythe, est utilisé depuis longtemps par les chimistes. Sa réactivité et son pouvoir oxydant l'ont rendu précieux pour l'attaque de certains oxydes naturels et de certains minerais, souvent en association avec le carbonate ou la soude caustique. Jusqu'à ces dernières années, son utilisation a été assez empirique. Aucune étude systématique des possibilités d'emploi général de cette substance, ni du parallélisme de son action avec celle de l'oxyde de sodium n'ont été faits. Bien peu d'auteurs se soucient de la nature des produits obtenus par le procédé qu'ils recommandent. Dès leur formation ceux-ci sont, en effet, destinés à être repris par l'eau ou un autre solvant pour doser quelques éléments. Seuls Rafter et Seelye (1) ont utilisé les ressources offertes par la spectrographie par Rayons X pour mettre en évidence tout changement de structure cristalline survenu après chauffage et refroidissement du gâteau fritté.

Nous avons relevé dans la bibliographie :

I) les études par analyse thermique différentielle de Rafter et Seelye (1) relatives à l'attaque des quartz, talc, rhodonite, béryl, rutile, garniérite, chromite et au dosage du titane dans l'ilménite, le ferro-titane, le rutile et les scories contenant du titane ;

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences-physiques et soutenue le 10 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

(1) T. A. RAFTER, *The Analyst*, 1950, **75**, 485-492 ; T. A. RAFTER et F. T. SEELYE, *Nature*, 1950, **165**, 317.

II) le travail de Bunzet et Kolhmeyer ⁽²⁾ sur l'attaque du fer, du tungstène et du molybdène à température inférieure à 240° ;

III) l'étude de Yoshinaga Oka et Miyamoto ⁽³⁾ sur l'extraction des oxydes de niobium et de tantale par un mélange de peroxyde de sodium et de soude caustique ;

IV) les nombreuses publications enregistrées par l'Association Française de Normalisation (AFNOR) au sujet du dosage de l'aluminium, soufre, chrome, silicium, titane, fer et zirconium dans les minerais, alliages ou réfractaires ⁽⁴⁾ à ⁽¹²⁾.

En 1952, au Deuxième Congrès International des Réactions à l'État Solide, tenu à Göteborg, Duval et Lecomte ⁽¹³⁾ ont publié les résultats de plusieurs études de réactions à l'état solide. Ils ont suivi leur évolution par thermogravimétrie et identifié les produits des réactions par spectrographie d'absorption infra-rouge. Ils ont montré, en particulier, que le peroxyde de sodium réagissait sur le quartz de 315° à 500° et provoquait la formation d'orthosilicate de sodium Na_4SiO_4 .

Dans le même esprit, et à l'aide des mêmes techniques expérimentales, nous avons poursuivi leur travail. Nous avons étudié l'action du peroxyde de sodium sur les oxydes de chrome, molybdène, tungstène, uranium, vanadium, niobium, tantale, antimoine, bismuth et aluminium. Notre intention a été de déterminer le mécanisme et le rendement de ces réactions en fonction de la température et du rapport moléculaire peroxyde/oxyde, de rechercher la nature des produits formés et, accessoirement, d'étudier le rôle du carbonate de sodium, impureté permanente du peroxyde de sodium.

Les régions spectrales explorées ont été celles qui sont transparentes au sel gemme (de 665 à 1 650 cm^{-1} ou de 15 à 6 μ), au bromure de césium (300 à 700 cm^{-1} ou 30 à 15 μ) et, dans quelques cas, à l'iodure de césium (250 à 500 cm^{-1} ou 40 à 20 μ).

⁽²⁾ E. G. BUNZET et E. J. KOLHMEYER, *Z. anorg. Chem.*, 1947, **254**, 1-30.

⁽³⁾ YOSHINAGA OKA, MASATOSHI MIYAMOTO, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1949, **47**, 63-67.

⁽⁴⁾ NF A 06-105, Édit : Association Française de Normalisation.

⁽⁵⁾ PN A 06-215.

⁽⁶⁾ NF A 06-105.

⁽⁷⁾ NF A 06-114.

⁽⁸⁾ NF A 06-200 doc. 43.

⁽⁹⁾ NF A 06-202.

⁽¹⁰⁾ NF A 06-213.

⁽¹¹⁾ NF A 06-230.

⁽¹²⁾ B 49-400 doc. 66.

⁽¹³⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *International Symposium on the Reactivity of Solids*, Göthenburg, 1952, Part. I, 505.

Étude du comportement thermique du peroxyde de sodium.

Les impuretés renfermées en quantité appréciable dans le peroxyde de sodium commercial sont le carbonate de sodium et l'eau. Nous nous sommes inspirée de la méthode de Pregl ⁽¹⁴⁾ pour le microdosage du carbone dans les substances organiques et l'avons adaptée au dosage du carbonate dans le peroxyde. Nous décomposons le peroxyde par l'acide sulfurique et absorbions sur ascarite l'anhydride carbonique dégagé.

C'est ainsi que nous avons pu déterminer la variation de la teneur en carbonate de plusieurs échantillons de peroxyde en fonction de la température. Elle est de 1 p. 100 de carbonate par centaine de degrés, pour une élévation de la température de 300° par heure.

L'allure des courbes de thermolyse du peroxyde de sodium a déjà été décrite ((¹³), p. 514). Nous ne ferons que la rappeler : de la température ordinaire à 140° \pm 10°, le peroxyde absorbe de l'anhydride carbonique et de l'eau. Il perd celle-ci de 140° à 260° \pm 10°. De 314° \pm 4° à 660° \pm 40°, il se décompose avec libération d'oxygène. De 660° à 850°, l'oxyde de sodium résultant continue à se carbonater, une faible augmentation de poids apparaît généralement sur la courbe. Au-delà de 850°, le carbonate de sodium se décompose.



Fig. 1. — Courbe de chauffage du peroxyde de sodium.

Les calculs ont permis de déterminer la teneur initiale en eau et ont montré que, de 20° à 314°, le peroxyde ne contenait ni soude ni oxyde de sodium.

(¹⁴) F. PREGL, *La microanalyse organique quantitative*, 1923, 15-78, Ed. Presses Universitaires de France.

CHAPITRE PREMIER

Réaction du peroxyde de sodium avec l'oxyde chromique.

Le peroxyde de sodium s'utilise couramment pour attaquer la chromite naturelle, les carbures de chrome et l'oxyde chromique Cr_2O_3 ⁽¹⁵⁾. Hedvall et Hillert ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ont employé le peroxyde de baryum, Kittel et Hüttig ⁽¹⁹⁾ l'oxyde de zinc (il se forme, dans ce dernier cas, le chromite $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), Burdèse et Vasenin ⁽²⁰⁾ et ⁽²¹⁾ l'oxyde de calcium. Ce dernier identifie deux chromites $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ et $3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Nous avons utilisé de l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , préparé par calcination entre 800° et 900° de l'hydroxyde bleu de chrome ⁽⁶⁶⁾.

A. — Thermogravimétrie.

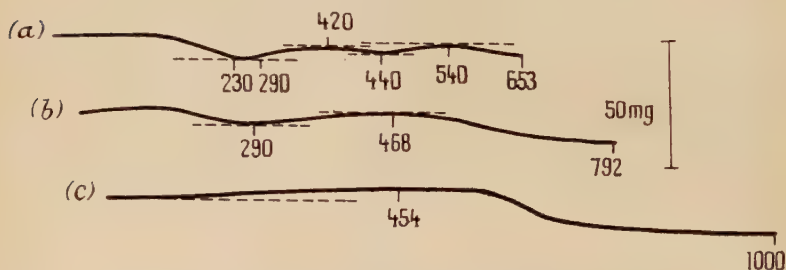


Fig. 2. — Courbes de chauffage de : a) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$;
b) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Réactions $x\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Le mélange perd de l'eau de $67 \pm 10^\circ$ (ou $133 \pm 6^\circ$) à $230 \pm 30^\circ$. Son poids reste sensiblement constant de 230 à $280 \pm 25^\circ$. De 280 à $420 \pm 20^\circ$, il augmente d'environ 3,8 p. 100 par rapport au poids d'oxyde initialement introduit.

⁽¹⁵⁾ C. DUVAL, *Traité de microanalyse minérale*, Éd. Presses Scientifiques internationales, 1955, Tome II, 195.

⁽¹⁶⁾ J. A. HEDVALL, *Z. anorg. Chem.*, 1916, **98**, 57.

⁽¹⁷⁾ J. A. HEDVALL, *Thèse de Doctorat*, Upsala, 1915.

⁽¹⁸⁾ J. A. HEDVALL et L. HILLERT, *K. Vet. Akad. Stockholm, Ark. kem.*, 1944, **19 A**, 14.

⁽¹⁹⁾ H. KITTEL et G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. Chem.*, 1934, **217**, 194.

⁽²⁰⁾ A. BURDÈSE, *Atti accad. sci.*, Torino, Classe sci. fis. mat. e nat., 1951-1952, **86**, 314-323.

⁽²¹⁾ F. I. VASENIN, *Vsesoyuz. Nauch. Issledovatch. Inst. Tsement.*, 1937, n° 17, 40-51 ; F. I. VASENIN, *Zhur. Priklad. Khim.*, 1948, **21**, 429-433.

De 420 à $445 \pm 30^\circ$, il diminue de 0,5 p. 100 d'après certaines courbes, tandis que d'autres présentent un méplat avant une seconde augmentation de poids de 1,5 p. 100 entre 445 et $570 \pm 40^\circ$. A partir de 570° et jusqu'à 1 000°, la perte est de 6,6 p. 100. Lorsque le rapport moléculaire peroxyde/oxyde est supérieur à 6/1, l'excès de peroxyde de sodium se dégage librement dès 420° .

Réaction 2 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Après un palier horizontal de la température ordinaire à 450° , nous enregistrons une perte de poids due au dégagement de l'anhydride carbonique. Elle est en partie compensée par une absorption d'oxygène de l'air.

B. — Analyse chimique.

Le chrome solubilisé à l'état de chromate de sodium a été dosé par gravimétrie sous forme de chromate de plomb ⁽²²⁾.

Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 750°
en fonction du rapport moléculaire $x/1$.

$x/1$	1,0	2,0	2,9	3,9	4,6	6,0	10
Rdt p. 100	41,1	82,7	90,5	93,4	97,4	97,0	100

Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

1°C	101	280	311	402	517	626	791	1 000
Rdt p. 100	0,5	4,3	63,1	70,1	77,0	85,1	94,8	92,4

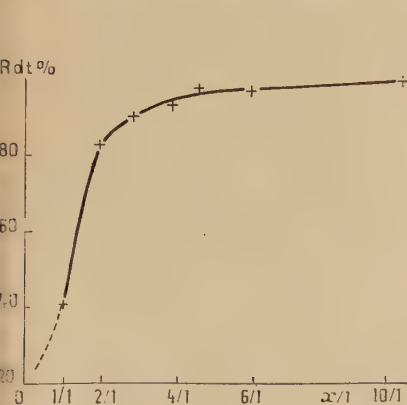


Fig. 3. — Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ en fonction de x .

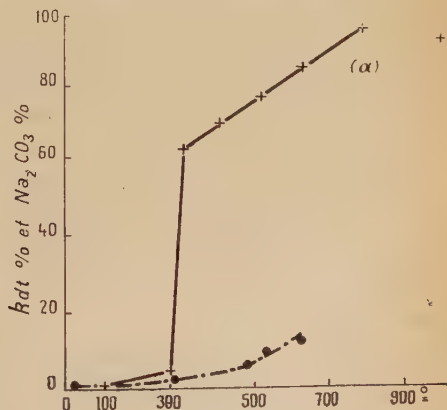


Fig. 3 bis. — Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ avec la température.

⁽²²⁾ W. GIBBS, Z. anal. Chem., 1873, 309.

C. — Spectrographie d'absorption infra-rouge.

Nous avons comparé les spectres des résidus des réactions à ceux de l'oxyde chromique, de l'anhydride chromique déjà connu ⁽²³⁾, du chromate neutre de sodium cristallisé ⁽²³⁾ à ⁽²⁵⁾, du bichromate de potassium et des chromites préparés par chauffage du bichromate de potassium en présence de chlorures métalliques ⁽²⁶⁾. Dans le tableau ci-contre, nous avons reporté les nombres d'onde des bandes d'absorption relevées sur les spectres enregistrés par nous.

D. — Interprétation des résultats.

a) **Présence de chromites de sodium.** — Il ne pourrait s'en former, en quantité appréciable, par réaction du peroxyde de sodium sur l'oxyde chromique, avec dégagement d'oxygène, qu'au-delà de 420°, ou par pyrolyse partielle du chromate de sodium, de 800° à 1 000°. Rüddorf et Bucker ⁽²⁷⁾ ont obtenu des chromites de sodium et d'argent par chauffage de quantités équimoléculaires de carbonate et d'oxyde chromique au rouge vif, mais en atmosphère non oxydante. Duval ⁽²⁶⁾ a montré également que les chromites de cadmium et de cobalt possédaient une bande d'absorption vers 450 et 521 cm^{-1} . Nous pourrions rapprocher ces nombres d'onde de ceux de 460-470 et 532 cm^{-1} que nous avons relevés. Ce serait en contradiction avec le fait que le spectre du résidu porté à 295° possède, tout comme les autres, la bande d'absorption de 470 cm^{-1} . Pour la même raison, la production de chromite par pyrolyse au-delà de 800° ne paraît pas possible. Dans les spectres que nous avons enregistrés, les bandes de 460-470 et 532 cm^{-1} sont des bandes de rotation gênée de l'eau captée au cours du refroidissement.

b) **Présence d'oxydes de chrome supérieurs.** — Divers oxydes peuvent apparaître par chauffage en milieu oxydant ou simplement au contact de l'air de l'oxyde chromique ⁽²⁸⁾. L'existence de l'oxyde CrO_2

⁽²³⁾ Mme T. DUPUIS, *C. R.*, 1958, **246**, 3332-3335.

⁽²⁴⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1947, **14**, 106.

⁽²⁵⁾ F. A. MILLER et C. H. WILKINS, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1258.

⁽²⁶⁾ C. DUVAL, *III^e Congrès International des réactions à l'état solide*, Madrid, 1956, 283-289.

⁽²⁷⁾ W. RÜDDORF et H. BUCKER, *Z. Naturforsch.*, 1954, **9 b**, 614-615.

⁽²⁸⁾ P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 1959, **45**, 203, Masson, éd.

	I	↑	I	x	x		eau	↑	x	I
1) Cr_2O_3 (x).				417 m	443 m		558 F		619-52 l,F f	
2) CrO_3 .						470 l,f				
3) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (I).	345 m		384 F			532 l,F				667 m
4) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ à 1000°.	330 f		390 l,aF	412 m		461 l,m	543 l,f			667 m
5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (↑).		370 l,F						552 l,m		
6) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 295°.	351 tf		391 F	413 f	443 f	470 F	555 l,m		616 f	
7) à 400°.			394 F			475 m	560 l,m		616 f	
8) à 500°.						475 m				
9) à 980°.			384 F	412 f		461 l,F	541 l,f		616 f	
10) $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 380°.			386 F	415 af	443 af		561 F		619-67 aF f	
11) à 940°.	351 f					472 l,F			616 l,m	

	↑	↑	I	I	↑	I	↑
1)							
2)						910-946 f	
3)			824 m	861 F			893-912 F f
4)			820 l,m	860. l,m			894-916 m f
5)	758 aF	799 af			886-908 l,F af		924-49 l,tF
6)			827 m	860 F			898-919 F m
7)			825 af	860 m			892-915 l,F
8)			840 af	866 m			890 l,F
9)			824 F	856 F			893-916 F f
10)							
11)			818 l,F	858 l,F			893-918 l,F af

n'est plus discutée ⁽²⁹⁾ à ⁽³⁴⁾. Michel et Bénard ⁽³¹⁾ ont montré que les mélanges du composé CrO_2 et de solutions solides d'oxygène dans l'oxyde chromique sont totalement réduits à 640° . Les oxydes autres que Cr_2O_3 , CrO_2 et CrO_3 sont des dérivés non stœchiométriques dont la composition varie entre $\text{CrO}_{1,7}$ et $\text{CrO}_{1,9}$ d'une part et $\text{CrO}_{2,2}$ et $\text{CrO}_{2,6}$ d'autre part ⁽²⁸⁾.

Nous connaissons le pourcentage d'oxyde chromique solubilisé à toute température, la teneur en carbonate des mélanges $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Il est possible de calculer à quoi correspondent les anomalies observées entre 280° et 570° . Nous avons trouvé que les 29,5 et 19,6 p. 100 d'oxyde chromique non transformé en chromate à 420° et 570° ont gagné respectivement $1,1 \pm 0,3$ et $2,2 \pm 0,2$ atome d'oxygène par molécule. L'oxyde chromique se transformerait sous l'action de l'air en des substances de formules voisines de $\text{CrO}_{2,9}$ et $\text{CrO}_{2,6}$.

c) **Présence de chromate neutre de sodium.** — Elle est décelée par l'analyse chimique et la spectrographie d'absorption infra-rouge. L'attaque de l'oxyde chromique par le peroxyde de sodium jusque vers 660° n'est pas accompagnée par un dégagement d'oxygène. A partir de 540° , le carbonate de sodium entre également en réaction. De 800° à 1000° , nous observons bien une légère décomposition du chromate.

E. — Conclusion.

L'attaque de l'oxyde de chrome par le peroxyde de sodium provoque la formation de chromate neutre de sodium dans un large intervalle de température. De 280° à 420° , puis de 445° à 570° , l'oxyde chromique résiduel s'oxyde au contact de l'air en composés de la forme CrO_2 et $\text{CrO}_{2,6}$, leur nature réelle n'étant pas déterminée. Dans les conditions opératoires utilisées, l'existence de l'oxyde CrO_2 est concevable. Nous pouvons, toutefois, nous étonner un peu qu'il soit stable à des températures nettement supérieures à celles indiquées respectivement par Mmes Dominé-Bergès (300° à 400°) et Cabannes (350° à 410°) ⁽³⁵⁾. La présence de l'espèce $\text{CrO}_{2,6}$ est plus sujette à caution. Il est moins hasardeux de penser qu'il s'agit d'une solution solide. Il n'a jamais été signalé,

⁽²⁹⁾ W. MANCHOT et R. KRAUS, *Ber.*, 1906, **39**, 3512.

⁽³⁰⁾ L. BLANC et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1926, **182**, 386.

⁽³¹⁾ A. MICHEL et J. BÉNARD, *C. R.*, 1935, **200**, 1316.

⁽³²⁾ M^{me} M. DOMINÉ-BERGÈS, *C. R.*, 1949, **228**, 1435.

⁽³³⁾ R. S. SCHWARTZ, I. FANKUCHEN et R. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1676-1677.

⁽³⁴⁾ O. GLEMSE, U. HAUSCHILD et F. TRÜPEL, *Z. anorg. Chem.*, 1954, **277**, 113.

⁽³⁵⁾ M^{me} C. CABANNES, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1958.

à notre connaissance qu'un oxyde de chrome supérieur à l'oxyde CrO_2 se formât dans un tel domaine de température. On peut supposer que le comportement singulier du milieu est dû à ses propriétés oxydantes. Aucun élément de cette étude n'a indiqué la présence de perchromates.

CHAPITRE II

Réaction du peroxyde de sodium avec les anhydrides molybdique, tungstique et uranique.

I. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride molybdique.

Les réactions d'un grand nombre d'oxydes et de carbonates métalliques avec cet anhydride sont connues ((²⁸), p. 662 et (³⁶)). Dans tous les cas, il se forme des molybdates neutres du type $\text{M}^{\text{I}}\text{MoO}_2$. Les peroxydes de baryum et de sodium sont également utilisés par frittage vers 450° (³⁶) et (³⁷). L'anhydride molybdique employé a été préparé par chauffage de l'acide molybdique commercial. Aucun mélange peroxyde-anhydride n'a été porté à une température supérieure à 750° , afin d'éviter la sublimation d'une partie du molybdène (³⁸).

A. Thermogravimétrie. — Voir la figure 4 ci-après.

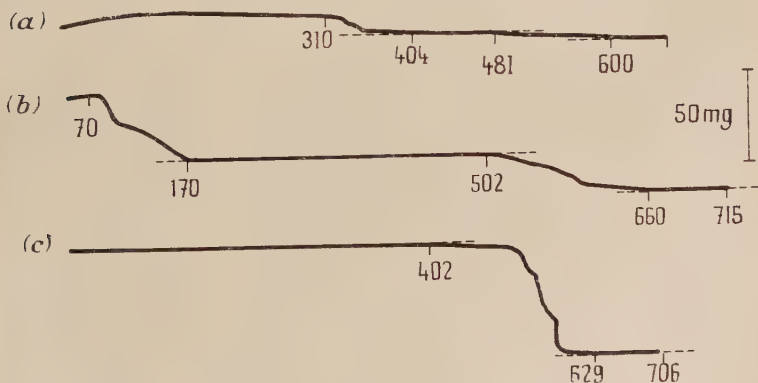


Fig. 4. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$; b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$.

(³⁶) J. A. HEDVALL, *Einführung in die Festkörperchemie*, 1952.

(³⁷) G. CHARLOT et D. BÉZIER, *Analyse quantitative minérale*, 3^e édition, p. 594. Masson, éd.

(³⁸) M^{me} T. DUPUIS, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1954.

B. Analyse chimique. — L'anhydride molybdique solubilisé par le peroxyde a été dosé sous forme de molybdate d'oxine ⁽³⁹⁾.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$ en fonction de la température.									
$^{\circ}\text{C}$	76	149	165	308	363	490	529	605	745
p. 100 MoO_3 solub.	47,1	72,7	83,8	89,7	90,5	95,5	96,4	96,7	
p. 100 MoO_3 solub. après broyage .	52,2	81,9		96,5		99,6		99,6	

Teneur en carbonate du mélange $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$.					
$^{\circ}\text{C}$	20	247	308	529	743
Na_2CO_3 p. 100.	0,8	6,4	8,0	12,8	0,4

Rendement à 750° des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$.							
$x/1$	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1	6/1	10/1
Rdt p. 100	49,9	98,0	96,7	99,2	96,6	96,7	100,0

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons comparé les spectres enregistrés à ceux de l'anhydride molybdique ⁽⁴⁰⁾, du molybdate neutre de sodium et de potassium ⁽⁴¹⁾ et ⁽²⁵⁾ déjà connus et à celui du bimolybdate de sodium préparé selon la méthode de Travers et Malaprade ⁽⁴²⁾ par chauffage d'une mole de carbonate et de deux d'anhydride. Voir le tableau des nombres d'onde ci-après.

D. Interprétation des résultats. — 1^o Aux 86 p. 100 d'anhydride attaqué par le peroxyde à 320° devrait correspondre un dégagement théorique d'oxygène de 17 p. 100. Or, nous lisons sur les courbes de chauffage 9 ± 1 p. 100 (déduction faite de la perte d'eau) avant la perte brutale de 320° , puis $9,7 \pm 0,3$ p. 100 pendant celle-ci, au total 18,7 p. 100. La quantité d'anhydride attaqué par la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$ ne subit pas d'accroissement discontinu vers 320° . Le départ d'oxygène, si rapide, est donc un phénomène indépendant de la solubilisation. Au-delà de 320° , les calculs et les mesures s'accordent sensiblement pour expliquer la présence de molybdate neutre (86 p. 100 de l'anhydride initial), en accord avec les résultats de la spectrographie

⁽³⁹⁾ G. BANALESCU, *Z. anal. Chem.*, 1931, **83**, 4701.

⁽⁴⁰⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1953, **20**, 204.

⁽⁴¹⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *C. R.*, 1954, **239**, 249.

⁽⁴²⁾ A. TRAVERS et L. MALAPRADE, *Bull. Soc. chim.*, 1926, **39**, 1943.

	I	x	x	I	Eau	x	x	x	x
1) MoO_3 (x).		350 af	374 l,F			480 à 500 tl,tF			
2) K_2MoO_4 (I).	331 F			408 m					
3) Na_2MoO_4 2 H_2O (*).	326 F				462 l,m		546 F	592 af	632 m
4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$ à 120 et 260°.		346 m	371 m		466 m		539 aF		635 m
5) à 400°.		352 f			460 m		545 F	596 f	632 m
6) à 750° (*).	318-32 F F	353 m			464 m		575 m		
7) 2 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$.					456 tf		538 f	589 f	631 f
8) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{MoO}_3$.		360 aF		408 f	465 F		532 à 592 aF		
9) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 3 \text{MoO}_3$.					465 F		548 F		
10) Na_2CO_3 + 2 MoO_3 (↑) (*).		364 F		408 af	463 F		548 à 578 tF		

(*) Spectres enregistrés sur spectrographe à double faisceau.

	↑	x	I	↑	↑	↑	x	I	↑	↑	↑	x
1)		824 tf					871 F					998 F
2)			812-24-30-58 af F F F					900-06 m m				
3)			812-24-30-58 af tF F F					900-06 m m				
4)			826 856 F F					900 m				997 f
5)			812-22-33-61 f tF tF F					900-06 m m				
6)	780		810-19-28-56 f F F tF					898-903 m af	926 f	941 f		997 f
7)			806-19-28-56 f F F tF					898-903 m af				
8)	779 aF			816 af	824 m	862 m	870 m		904 m	920 m	940 m	
9)	780 aF				827 aF	864 m	881 m		904 m	923 m	942 m	
10)	781 F			809 af	820 af	862 m	879 m		905 m	921 m	942 m	

d'absorption infra-rouge. Avant 320°, nous devons admettre l'existence simultanée de molybdate neutre (44 p. 100 comptés en anhydride) et d'une autre espèce chimique (42 p. 100) plus riche en oxygène. La perte

gazeuse de 9,7 p. 100, au moment de la décomposition de ce corps correspond à un dégagement de 1,1 atome d'oxygène pour chaque mole d'anhydride ainsi combiné.

Nous avons dosé par volumétrie au sulfate ferreux-bichromate l'oxygène actif présent à 80°, après solubilisation par l'eau et destruction de toute trace de peroxyde de sodium par un cristal de sulfate de cuivre. Les 19 p. 100 d'anhydride attaqué à cette température, sans perte d'oxygène, retiennent bien $1,1 \pm 0,1$ atome d'oxygène supplémentaire. Lorsque le peroxyde de sodium a un grain plus fin, la décomposition brutale s'amorce à 70°. De 170° à 500°, le poids est sensiblement constant et le rendement est plus important aux basses températures.

Quelle est la nature du composé peroxygéné ? Peroxyde, persel ou composé d'addition de molécules de peroxyde de sodium sur les molécules d'anhydride molybdique ?



L'essai de Riesenfeld à l'iodure de potassium⁽⁴³⁾ a montré qu'il se comportait comme l'eau oxygénée. La formule est du type (III): $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$. C'est un oxyde double dont la température de décomposition est sensiblement la même que celle du peroxyde de sodium. Le fait que les spectres n'indiquent la présence d'aucune bande propre renforce cette hypothèse. Si le composé était un persel, nous devrions attendre, en particulier, une bande caractéristique de la liaison $-\text{O}-\text{O}-$ vers 870 cm^{-1} , comme c'est le cas pour le persulfate de potassium.

2° De 320° à 505°, 5 p. 100 de l'anhydride molybdique réagissent encore sur ce qui reste de peroxyde de sodium. Le dégagement minime d'oxygène (1,6 p. 100) est en partie masqué par une augmentation de poids due à la carbonatation.

3° De 505° à 600°, 12 p. 100 de carbonate réagissent sur 6 à 7 p. 100 d'oxyde seulement. Il se forme un mélange de molybdate neutre et de bimolybdate.

II. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride tungstique.

Carrière, Guiter et Giacomini⁽⁴⁴⁾ ont obtenu des tungstates normaux par chauffage des carbonates de sodium ou de potassium avec l'anhydride tungstique dans les rapports moléculaires respectifs 1,5 à 5 et 1,2 à 4. Lorsque ceux-ci sont égaux à 1/1,3 ou 1/2, il y a formation de

⁽⁴³⁾ E. H. RIESENFELD et W. MAU, *Ber. d. chem. Gesells.*, 1911, **44**, 3589-3595 ; E. H. RIESENFELD et B. REINHOLD, *Ibidem*, 1909, **42**, 2977-2981, 4377-4383.

⁽⁴⁴⁾ E. CARRIÈRE, H. GUITER et R. GIACOMINI, *Bull. Soc. chim.*, 1943, **10**, 587-588.

bitungstates. Nous avons employé de l'anhydride tungstique commercial. Nous résumerons les résultats qui sont fort ressemblants aux précédents.

A. **Thermogravimétrie.** — Voir la figure 5 ci-après.

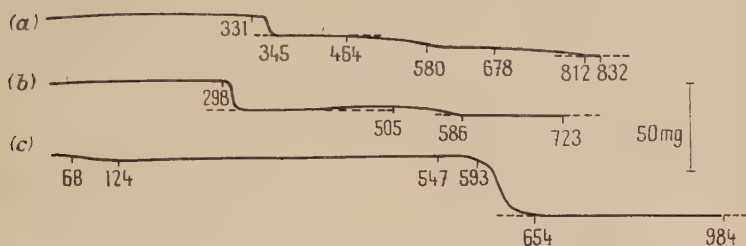


Fig. 5. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$; b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{WO}_3$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3$.

B. **Analyse chimique.** — Les tungstates de sodium obtenus par ces réactions sont dosés par gravimétrie sous forme de paratungstate purpurécobaltique ⁽⁴⁵⁾.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$ en fonction de la température.

$t^\circ \text{C}$	20	62	155	283	300	365	458	524
Rdt p. 100 . . .	0	21,4	32,0	48,9	59,7	66,2	68,4	68,6
$t^\circ \text{C}$	600	706	748	832				
Rdt p. 100 . . .	69,4	74,6	84,8	87,0				

Teneur en carbonate du mélange $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$.

$t^\circ \text{C}$	20	90	211	460	548	633
Rdt p. 100 . . .	1,3	1,5	5,5	12,0	12,0	6,5

Rendement à 750° des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$.

$x/1$	1/4	1/2	1/1	3/1	4/1	6/1	10/1
Rdt p. 100 . . .	0	4,9	74,6	83,8	90,0	91,6	89,5

C. **Spectrographie d'absorption infra-rouge.** — Nous avons comparé les nombres d'onde des bandes d'absorption infra-rouge apparues à celles de l'anhydride tungstique ⁽⁴⁵⁾, du tungstate de potassium ⁽⁴⁵⁾, du tungstate normal de sodium ⁽⁴⁵⁾ et du bitungstate de sodium obtenu

⁽⁴⁵⁾ M^{me} T. DUPUIS, *Mikrochimica Acta*, 1955, 4, 851-858.

par traitement d'une solution de tungstate normal par l'acide acétique ⁽⁴⁶⁾. Voir le tableau page suivante.

D. Interprétation des résultats. — a) A 330°, 61 p. 100 de l'oxyde sont transformés : 13,6 p. 100 en tungstate normal Na_2WO_4 (dégagement de 3 p. 100 d'oxygène lu) et 47,4 p. 100 en oxyde double $1,2 \text{ Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3$ (dégagement ultérieur de 9 p. 100). Le dosage volumétrique indique la valeur $1,4 \pm 0,2$ p. 100.

b) De 437° à 545°, l'excédent de peroxyde de sodium se décompose (25 p. 100).

c) Au-delà de 636°, 17 p. 100 d'anhydride tungstique sont transformés par le carbonate en tungstate normal et bitungstate (dégagement de 6,1 p. 100).

III. — Réaction du peroxyde de sodium avec les oxydes d'uranium.

Mixer chauffe les oxydes UO_3 et U_3O_8 avec le peroxyde de sodium solide dans une bombe calorimétrique. L'uranate repris par l'eau se transforme en peruranate sous l'action d'un excès de peroxyde ⁽⁴⁷⁾. Warf ⁽⁴⁸⁾ et Kraus ⁽⁴⁹⁾ reconnaissent également la présence de peruranate par dissolution partielle des oxydes UO_3 et UO_2 dans l'eau contenant 5 p. 100 de peroxyde de sodium à 45°. Nous avons eu à notre disposition les deux oxydes UO_3 et U_3O_8 préparés par chauffage vers 600° et 850° d'un précipité d'uranate d'ammonium ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁶⁷⁾.

A. Thermogravimétrie (Voir la figure 6 ci-après).

B. Analyse chimique. — Nous avons dosé l'anhydride uranique attaqué de la façon suivante : après lavage à l'eau, dissolution de l'uranate dans une solution d'hydrogénocarbonate, réduction à 800° de l'oxyde UO_3 en oxyde U_3O_8 , attaque du résidu éventuel d'uranate par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100, et enfin, précipitation de l'uranium en oxinate ⁽⁵¹⁾.

⁽⁴⁶⁾ A. LEFORT, *C. R.*, 1876, 1182 et *ibidem*, 1881, 92, 1461.

⁽⁴⁷⁾ W. G. MIXTER, *Am. J. Sci.*, 1912, 34, 155 et *Z. anorg. Chem.*, 1912, 78, 237.

⁽⁴⁸⁾ L. WARF, Report CC 1194, 9 décembre 1943, d'après G. T. SEABORG et J. J. KATZ, *The Actinide Elements*, 1954.

⁽⁴⁹⁾ C. A. KRAUS, Report A-1906, 29 juillet 1944, d'après *ibidem*.

⁽⁵⁰⁾ E. F. KERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1901, 23, 685.

⁽⁵¹⁾ F. HECHT et J. DONAU, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer éd., 1940, 205.

	I	x	I	e	e	e	e	e
1) WO_3 (x).		374 f					626 f	
2) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.	311-20-31 m			450 l,F	542 F	597 m		635 l,m
3) K_2WO_4 (I) (*).	316 m	334 m	431 f					
4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$ à 70° , 200° , 595° .		365 f		460 F	550 F		622 f	
5) à 800° (*).		330 tF	361 af	456 l,F				617 aF
6) $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$.				464 F	543 tF			623 aF
7) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{à } 4 \text{WO}_3$.		361 tF		455 tF				625 tF
8) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3$.					545 F			616 tF

(*) Spectres enregistrés sur spectrographe à double faisceau.

	x	↓	x	I	↓	x	↓	↓	x	I	↓
1)	770 l,f		820 l,f			870 l,f			920 f		
2)				816-32-56 f tF m						930 f	
3)				810-32-56 m F m						928 af	
4)	772			808-37-56 f tF m						936 af	
5)	778			814-35-56 f tF af	876 f			918 f		932 f	960 f
6)				813-39-56 f F m						930 f	
7)	779 l,m	826 l,m			870 f		885 aF	913 f			959 m
8)				835 l,F				915 f			

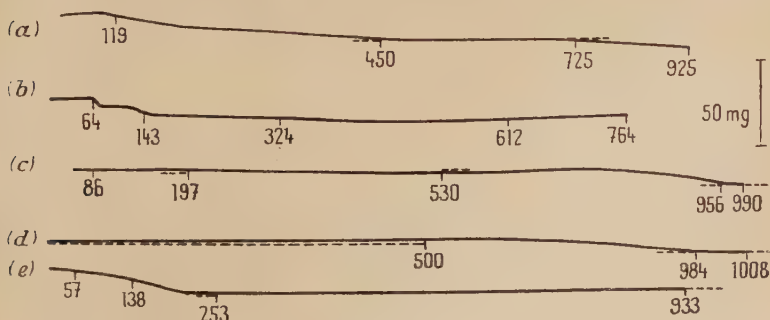


Fig. 6. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$; b) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{U}_2\text{O}_5$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{UO}_3$; d) $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{U}_2\text{O}_5$; e) Peruranate de sodium.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$.									
$t^\circ \text{C.}$	100	200	350	437	555	650	800	900	1 000
Rdt p. 100.	42,0	74,5	78,8	78,1	81,1	80,0	82,3	80,7	82,4

Rendement des réactions $x \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$, à 800° .			
x	1	2	4
Rdt p. 100.	82,3	93,0	100,0

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — En dehors du spectre de l'anhydride uranique, nous n'avons eu aucun autre spectre auquel nous référer ⁽⁶³⁾.

D. Interprétation des résultats. — Nous n'observons pas de diminution de poids vers 300° . Cependant, les quantités d'oxygène réellement dégagé sont bien inférieures aux quantités théoriques pour la

	I	I	e	e	I	c	c	x
$\text{UO}_3 (x)$.								915 l,m
U_3O_8 .								
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$ à 100° .					819 af	860 af		
à 800° - 900° .			458 tf	557 m	824 à 830 l,m m		904 f	
à 800° - 900° (*).	323 tf	402 tf	460 f	557 m	839 aF			
$x \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$.						866 m	903 f	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{UO}_3$.			458 l,m	559 aF	830 m	867 m	903 f	
$3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$.	342		456 l,F	561 af	830 tF	864 f	912 f	
$3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$.			461 l,F	555 af	830 tF			
Peroxyde d'uranium.		364 l,m			600 f		861 tf	909 l,f
Peruranate de sodium.							876 tf	894 F
Id. calciné.	334		430 l,m	557 F	851 l,m			

(*) Cuve faite en caisson étanche et spectre enregistré sur spectrographe à double faisceau ; e : eau ; c : carbonate.

formation exclusive de méta-uranate Na_2UO_4 : 1 p. 100 au lieu de 8,4 p. 100 à 100° , 7 p. 100 à 200° au lieu de 14,9 p. 100. La volumétrie indique la formule $x\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$ avec x égal à $1,1 \pm 0,2$. Coninck ⁽⁵²⁾ et Aloy ⁽⁵³⁾ ont, eux, étudié des peruranates de la forme $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{UO}_4$. Ceux de Fairley ⁽⁵⁴⁾ sont détruits lentement par la chaleur jusqu'à 250° . L'uranate obtenu par nous est un méta-uranate. Il en est de même de celui qui provient de la calcination d'un peruranate, lui-même préparé par voie aqueuse. Nous avons en effet comparé les nombres d'onde des bandes d'absorption du corps desséché à celles des chromates, molybdates et tungstates anhydres et nous avons trouvé une grande analogie.

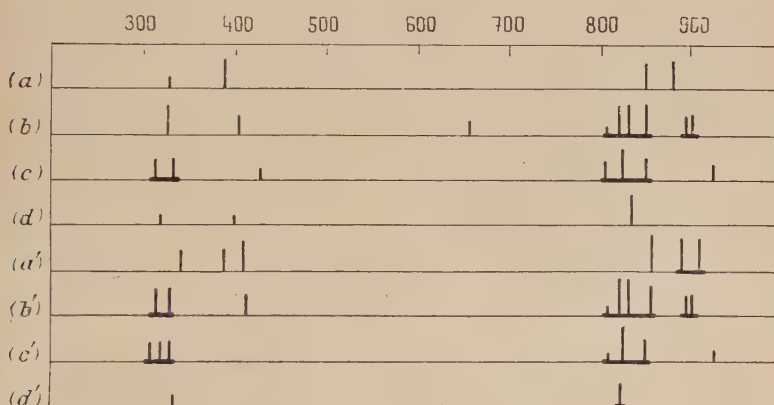


Fig. 7. — Bandes d'absorption de : a) Na_2CrO_4 ; b) K_2MoO_4 ; c) K_2WO_4 ; d) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$ (cuve faite en caisson); a') $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; b') $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; c') $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; d') $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$ (cuve faite hors du caisson).

Dans le cas d'un groupement pyramidal régulier du type XO_4 , les fréquences ν_1 et ν_4 sont permises en Raman et interdites en absorption infra-rouge, à moins qu'il ne faille tenir compte d'une vibration d'ensemble du réseau ou d'une duplication de la molécule.

⁽⁵²⁾ O. DE CONINCK, *C. R.*, 1909, **148**, 1769.

⁽⁵³⁾ J. ALOY, *Bull. Soc. chim.*, 1903, **29**, 292.

⁽⁵⁴⁾ T. FAIRLEY, *J. Chem. Soc.*, 1877, **31**, 134.

CHAPITRE III

Réaction du peroxyde de sodium avec les anhydrides vanadique, niobique et tantalique.

I. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride vanadique.

Carrière et Guiter ⁽⁵⁵⁾ ont chauffé l'anhydride vanadique dans les carbonates et sulfures alcalins fondus. Dans le cas des carbonates, ils obtiennent des orthovanadates de potassium, sodium et lithium, des pyrovanadates de potassium, césium et rubidium et les vanadates suivants : $5 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ Li}_2\text{O}$, $3 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot 2 (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$. Nous avons utilisé de l'anhydride vanadique commercial ou préparé par calcination à 500° du métavanadate d'ammonium commercial ⁽⁷⁰⁾.

A. Thermogravimétrie.

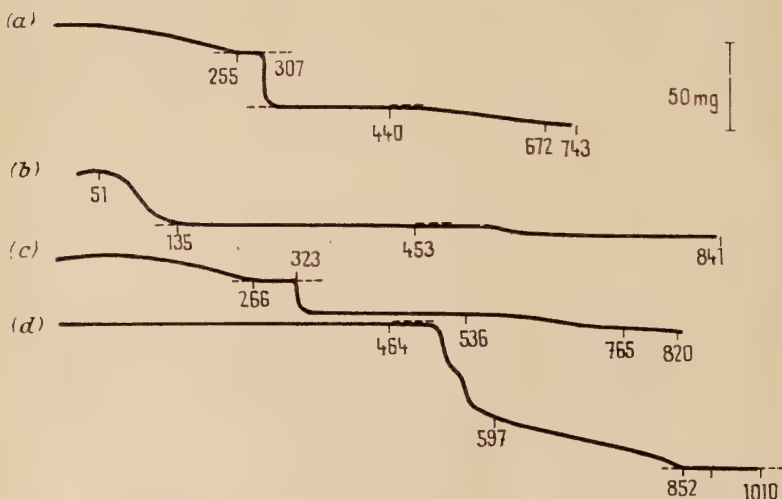


Fig. 8. — Courbes de chauffage de : a) $3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$; b) $3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{eau}$; c) $5 \text{ Na}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$; d) $3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

⁽⁵⁵⁾ E. CARRIÈRE et H. GUITER, *C. R.*, 1937, **204**, 1339.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$									1085
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$								860-872-895-	-917
$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$	371	391	408	726-748	812-825-841-	855-871-891-			-915
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	367-76		402	758-799	886-892-903-	908-924-949-			-964
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	364		408	781-809	862-	-879-	-905-921-942		
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	361			779-826	870-	-885	913	959	

	\updownarrow	$x \updownarrow$	\uparrow	e	e		e	e	e
1) V_2O_5 (x).		380 1,f			470 1,F				
2) NaVO_3 (\uparrow) (*).	334 aF	374 m			470 m				655 1,F
3) $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (\uparrow) (*).			350-71-94-408 m F aF af				561 F		
4) Ag_3VO_4 ($\bar{\text{I}}$) (*).						505 1,f			
5) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$.		375			475		537		
6) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ (200°).				463			594		
7) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ (340°).				458			526		631
8) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ (800°) (**).	338	378		458	478		558		650
9) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$.				458			558		
10) $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.				466			532		

(*) Spectres enregistrés sur spectrographe à double faisceau.

(**) Cuve faite en caisson étanche, et spectre enregistré sur spectrographe à double faisceau.

	\uparrow	x	I	\updownarrow	\uparrow	I	\uparrow	\updownarrow
1)		830 1,f						
2)			838 F					888-911-30-43-61 af af F
3)	726-48 F				812-25-41-55 F F		871-91-915 F F	
4)		823 aF			863 aF			
5)			845					912- 40-62
6)		800			830-881			
7)		825			863-886			
8)		827			863-887			912- 43-62
9)		829			853			
10)		823			863-876			918- 38-70

B. Analyse chimique. — Les quantités d'oxyde de vanadium attaqué ont été dosées sous forme de métavanadate d'argent entre pH 4,3 et 5⁽⁵⁵⁾ et par volumétrie au sel de Mohr. Voir tableau page suivante.

Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$.									
$t^\circ \text{C}$	20	85	200	310	350	400	500	780	900
Rdt p. 100 (volumétrie)	0	190	185	90,2					
Rdt p. 100 (gravimétrie)	0	69,5	79,1	85,6	85,7	85,9	88,2	91,7	91,4
Na_2CO_3 p. 100	0,4	2,6	3,7	11,3		13,9			

Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ à 900° .					
$x/1$	1/1	3/1	4/1	6/1	
Rdt p. 100	85,1	91,4	93,4	100,0	

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons comparé les spectres des résidus de chauffage à ceux des méta et orthovanadate commerciaux ⁽²⁵⁾ et à celui des pyrovanadates de baryum ⁽¹⁷⁾, de sodium et de calcium. Le spectre du pyrovanadate de baryum présente beaucoup d'analogies avec celui du pyrophosphate de sodium et surtout avec ceux des bichromate, bimolybdate et bitungstate identifiés plus haut.

D. Interprétation des résultats de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$. — A 307° , 38 p. 100 de l'anhydride vanadique se trouvent à l'état d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 , 47 p. 100 sont oxydés en oxyde double $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ avec x égal à $1,8 \pm 0,1$ (valeur indiquée à partir des courbes de chauffage). Les deux résultats encadrent la formule $2 \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. A partir de 440° , il se forme simultanément du méta et de l'orthovanadate sous l'action du carbonate. A aucune température, nous n'avons constaté la présence de pyrovanadate.

II. — Réaction du peroxyde avec les anhydrides niobique et tantalique.



Fig. 9. — Courbes de chauffage de : a) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$;
b) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Nous avons identifié les composés formés par comparaison avec les spectres des vanadates. Ce sont des orthoniobiate et orthotantalate.

	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
Na_3VO_4	(345)	505	863	823
$6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	421	518	862-881	833 à 837
$6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	398	510 à 538	868-883	830 à 840

Le nombre d'onde 345 du vanadate a seulement été relevé sur le spectre de Raman par Siebert ⁽⁵⁶⁾. Last a montré que le spectre du métaniobiate de sodium orthorhombique est semblable à celui du titanate de baryum BaTiO_3 du type pérovskite : 340 et 495 cm^{-1} , avec dédoublement possible des bandes. Le spectre du titanate est lui-même comparable à celui du métavanadate : 334 et 470 cm^{-1} , tout au moins dans la région spectrale explorée ⁽⁵⁷⁾.

CHAPITRE IV

Réaction du peroxyde de sodium avec les oxydes d'antimoine et de bismuth.

I. — Réaction du peroxyde de sodium avec les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

Nous avons utilisé de l'anhydride antimonieux commercial ⁽⁶⁷⁾, du tétroxyde préparé par chauffage à plus de 780° du précédent et de l'oxyde pentavalent obtenu en maintenant à 280° pendant 2 heures de l'acide antimonique.

A. Thermogravimétrie (cf. fig. 10).

Nous n'avons pu trouver une méthode de séparation des produits sodiques formés à partir des oxydes d'antimoine.

B. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Les spectres de référence sont ceux des anhydrides antimonieux ⁽²⁵⁾ ⁽⁵⁸⁾ ⁽⁵⁹⁾ et antimonique ⁽²⁵⁾, du méta et du pyroantimoniate de sodium ⁽³⁸⁾.

⁽⁵⁶⁾ H. SIEBERT, *Z. anorg. all. Chem.*, 1954, **275**, 225-240.

⁽⁵⁷⁾ J. T. LAST, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 255.

⁽⁵⁸⁾ O. BORGÉN et J. KROGH-MOE, *Acta Chem. scand.*, 1956, **10**, 267-277.

⁽⁵⁹⁾ M. PARODI, *Thèse de Doctorat*, 1938, 108, Hermann éd.

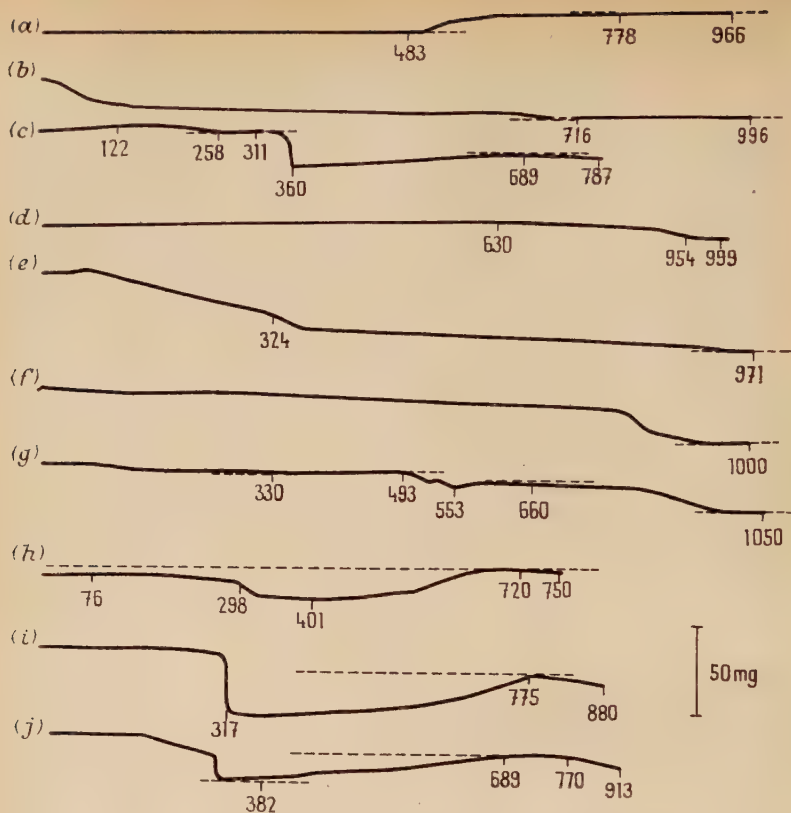


Fig. 10. — Courbes de chauffage de : a) Sb_2O_3 ; b) acide antimonique; c) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$; d) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$; e) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$; f) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$; g) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; h) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; i) $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; j) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$.

	X	↑	c	↑	↑	Λ	I	↑	I	I	↑	I
1) Sb_2O_3 (Λ).						950 f						
2) Sb_2O_4 (x).												
3) Sb_2O_5 .												
4) NaSbO_3 (I).							967 m		1 015 m	1 031 m		1 129 m
5) $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (↑).		820 l,m		911 af	936 af			1 003 af			1 117 af	
6) NaAsO_2 (X).	800-34-57 tf m aF											
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$:												
7) à 390° (A).	824-35-58			900-03	937			997				
8) à 390° (B).			868	903						1 031		1 111
9) à 750°.			883				975		1 014	1 034		1 120
10) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$.			860	905						1 032		1 116
11) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$.			865				967					

C. Interprétation des résultats. — L'anhydride antimonieux s'oxyde au contact de l'air, de 480° à 780° en tétroxyde. L'anhydride antimonique est réduit lentement en tétroxyde dès le début du chauffage jusqu'à 720°.

Les trois réactions carbonate de sodium + oxydes d'antimoine suivent le même processus : passage préalable de l'oxyde en tétroxyde, puis formation de méta-antimoniate de sodium, par action du carbonate et de l'air sur cet oxyde.

Réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$. — De 310° à 360°, il se forme un mélange de méta-antimoniate et de méta-antimonite (dont le spectre ressemble à celui du méta-arsénite de sodium). De 360° à 690°, le méta-antimonite s'oxyde en méta-antimoniate.

Réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$. — De 60° à 335° \pm 30°, nous observons la présence de méta-antimonite qui s'oxyde ultérieurement au contact de l'air, de 486° \pm 10° à 710° \pm 10°, sans doute en pyro-antimoniate puis en méta-antimoniate. De son côté, l'oxyde non attaqué passe à l'état de tétroxyde.

Réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$. — Le terme de la réaction est également le méta-antimoniate.

	I	x	x, v	X	I	↑	X	I	v, x	e	↑	X	I	x	x	X	△	△
1)									538 m								690 F	740 tF
2)		359 l, m	443 l, F						526 f					597 aF	640 aF			
3)			452 l, F							549 m								
4)	328 F				475 l, F			522 tF					586 F					
5)						502 tF					557 tF							
6)				462 m			510 f					571 m				690 l, f		
7)				453								586				684		740
8)	328				475			543							647		714	
9)	331		441		460			518					580		642			744
10)	340	356	438		460			515					580		633			743
11)	328				465			521					580					

II. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'oxyde de bismuth.

Par chauffage de l'oxyde Bi_2O_3 avec des composés alcalins, il se forme des méta ou orthobismuthates. C'est du moins ce que l'on s'accorde en général à reconnaître ⁽⁶⁰⁾.

A. Thermogravimétrie.

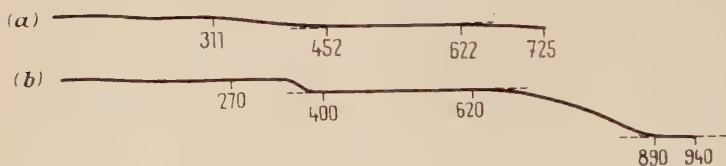


Fig. 11. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$; b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$.

B. Analyse chimique. — Nous avons attaqué les résidus des réactions par une solution manganeuse en milieu sulfurique et nous avons dosé volumétriquement le permanganate formé.

Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$.							
$t^\circ \text{C}$	20	328	408	550	720	880	
Rdt p. 100	0	0,6	71,1	22,4	12,4	0	
Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 720° .							
$x/1$	1/1	2/1	3/1	4/1	6/1	10/1	
Rdt p. 100	0,9	6,9	12,4	47,9	62,1	63,5	

(60) E. ZINTL et K. SCHEINER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1940, **245**, 32-34.

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge.

	x	x	eau	e	e	Carbonate
Bi_2O_3 .			440 l,m			
Bi_2O_5 (x).	276 m	336 m	470 m			
Bismuthate à 20°.	276 af	330 af	460 m			877 af
Bismuthate à 245°.	278 f		432 m			877 af
Bismuthate à 810°.			460 m			846 tf
$3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 400°.	275 af		430 m	501 m	543 af	865 m
$3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 800°.			480 l,F			880 m 880 af

D. **Interprétation des résultats.** — Le composé formé entre 305° et 430° \pm 30°, le bismuthate commercial conservé à la température ordinaire ou chauffé à 245° et l'oxyde pentavalent ont en commun une seule bande à 276 cm^{-1} . Ce doit être, soit l'oxyde Bi_2O_5 lui-même, soit un oxyde double du type $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5$. De 400° à 900°, il se décompose en oxyde trivalent.

CHAPITRE V

Réaction du peroxyde de sodium avec l'alumine.

Nous avons utilisé de l'alumine commerciale que nous avons calcinée à 800° ou 900° (70).

A. Thermogravimétrie (Voir figure 12 ci-après).

B. **Analyse chimique.** — Nous avons attaqué le résidu par l'acide chlorhydrique 1,25 N et avons dosé l'aluminium passé en solution par l'acide éthylènediamine tétracétique en présence d'acide salicylique (61).

(61) G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, Bd. 45, Enke Verlag, Stuttgart, 1955, p. 74.

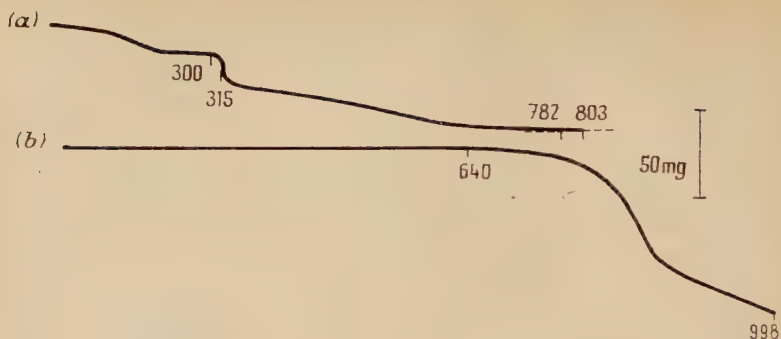


Fig. 12. — Courbes de chauffage de : a) $2 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.								
$t^\circ \text{C}$	110	200	302	400	498	630	730	800
Rdt p. 100 . . .	0	0	0	47,4	57,1	56,2	60,4	64,7

Rendement des réactions $x \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à 730° .			
x/i	1/1	2/1	4/1
Rdt p. 100 . . .	60,4	80,0	100,1

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons comparé les spectres à ceux de l'alumine ⁽³⁵⁾ et ⁽⁵⁹⁾ et des métaborates ⁽⁶²⁾, puisque les éléments bore et aluminium sont d'assez proche parenté chimique. Duval et Lecomte ont montré que les métaborates de plomb et de baryum, de préparation récente, n'étaient pas des monomères, mais se représentaient par un radical de la forme $(\text{BO}_2)_n$ avec n égal à 2 ou 3. Les mêmes corps, de préparation beaucoup plus ancienne, étaient tels que n était bien supérieur à 2 ou 3. Ils devaient avoir une structure en chaîne. Le métaborate de sodium dont ils disposaient avait une structure mixte.

D. Interprétation des résultats. — La perte de poids rapide de 326° pourrait laisser supposer qu'un composé peroxygéné se décompose. Le dosage au sulfate ferreux-bichromate témoigne de l'absence d'une telle substance à 200° et 300° . Contrairement à ce que nous avons constaté pour l'attaque des oxydes de molybdène, tungstène et vanadium,

⁽⁶²⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1952, 49, 101.

cette perte est liée à une variation importante de la valeur du rendement de la réaction et n'est pas précédée par une première perte d'oxygène. L'attaque de l'alumine ne débute que vers 310° et se ralentit entre 500° et 650° . Au-delà, le carbonate réagit sur l'alumine. Entre 500° et 650° , la stabilisation du rendement est dissimulée, sur les courbes de chauffage, par la décomposition de l'excès de peroxyde de sodium.

Les spectres des produits des réactions ne subissent de modification ni avec la température d'arrêt de chauffage (400° ou 700°), ni avec le temps. Ils n'ont pas de bandes d'absorption de nombres d'onde comparables à ceux des métaborates très polymérisés, vers 930 et 1390 cm^{-1} . Par contre, ils possèdent les bandes fortes caractéristiques, ainsi que quelques autres, de plus faible intensité, des métaborates peu polymérisés.

	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>e</i>	<i>n</i>	<i>e</i>	<i>n</i>	<i>e</i>	<i>e</i>
1) Al_2O_3 (<i>x</i>).	364 f	419 à 24 aF	455 m		501-61 tl,F			
2) NaBO_2 (<i>n</i> , <i>ν</i>) mixte.			457 tF	492 f		521 f	567 af	601 af
3) $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ (<i>ν</i>) vieilli.			464 l,m			527 l,m		
4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à 400°			456 m			517 l,f	551 af	604 m
5) à 700° .	364 l,F	412 m	448 m		506 tF		543 aF	
6) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.	367 l,F	430 l,F	454 tF				552 F	610 F
7) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.	360 l,F	419 F	457 F		517 aF		561 m	620 m

	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>c</i>	<i>ν</i>	<i>ν</i>	<i>n</i>	<i>ν</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>ν</i>	<i>ν</i>	<i>n</i>	<i>ν</i>
1)													
2)	825 m	862 m		935 tF		1 003-33 af		1 131 tl,m	1 179 tf		1 250 F	1 312 aF	1 388 aF
3)		836 f		930 l,F			1 070 l,f			1 246 f			1 400 l,aF
4)	813 f		868 aF		968 m	1 024 F			1 160 f			1 308 f	
5) 743 l,F	829 l,f		866 m			1 024 m						1 302 af	
6) 758 l,m	829-860-877 tl,tF					1 011 F			1 161 f				
7)	825- tl,F		-880										

L'attaque de l'alumine est certainement une des plus simples que nous ayons étudiées. Seules, deux réactions ont lieu : l'une dès la tempéra-

ture de décomposition du peroxyde de sodium, entre celui-ci et l'alumine, l'autre, à plus haute température, entre le carbonate de sodium et l'oxyde résiduel. Un seul produit se forme, c'est l'aluminate $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n$ avec n égal à 2 ou 3.

CONCLUSION

Nous avons adapté à notre étude une méthode de dosage par absorption du carbonate contenu dans le peroxyde de sodium. Cela nous a permis de connaître la composition du peroxyde de sodium à toute température, de suivre quantitativement l'évolution chimique des mélanges peroxyde-oxyde et, en particulier, d'expliquer certaines contradictions apparentes existant entre l'allure des courbes de chauffage et les résultats de quelques dosages. Nous avons parfois observé, en effet, que le poids du mélange paraissait être constant tandis que la quantité d'oxyde attaqué augmentait encore : la perte de poids due à la poursuite de la réaction était en réalité compensée par l'absorption d'anhydride carbonique.

L'association des trois méthodes, thermogravimétrie, analyse chimique et spectrographie d'absorption infra-rouge a permis de tirer au clair le mécanisme des réactions. Nous pouvons ajouter maintenant quelques précisions :

1° La formation d'un composé sodique de même valence que l'oxyde attaqué a lieu dans un large domaine de température, dès 50°, pour l'antimonite de sodium, 70°-80° pour les molybdate, tungstate et uranate de sodium. Seule l'alumine doit attendre 326° pour être attaquée. La réaction se termine à 450°-500°, au moment où le peroxyde de sodium se décompose trop rapidement pour se combiner à l'oxyde.

2° Lorsque le peroxyde de sodium joue le rôle d'un oxydant, trois cas sont à envisager :

a) il conduit à la formation d'un composé sodique, dans un grand intervalle de température, 60° à 660°, pour le chromate de sodium ;

b) il s'associe aux oxydes MeO_n dès le début du chauffage pour former des composés d'addition $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MeO}_n$. Ces espèces chimiques sont décomposées dès 310°-330° ;

c) il conduit à un oxyde supérieur dès la température de décomposition du peroxyde de sodium seul : 305°, pour l'oxyde de bismuth.

3° L'intervention de l'oxygène de l'air a lieu à température assez élevée : 405° pour l'oxydation de l'anhydride antimonieux en tétroxyde d'antimoine et de l'antimonite en antimoniate de sodium, de 280° à 420°, puis de 445° à 570° pour l'oxydation de l'anhydride chromique en oxydes supérieurs CrO_2 et $\text{CrO}_{2,6}$.

Dans le cas de l'attaque de l'alumine et de l'oxyde de bismuth trivalent, nous n'avons observé qu'un seul mécanisme : la production d'aluminate de sodium peu polymérisé, d'une part, d'oxyde de bismuth pentavalent ou d'oxyde double de bismuth pentavalent et de sodium, d'autre part. Dans tous les autres cas, plusieurs mécanismes se sont superposés, puis, à température élevée, le carbonate de sodium est entré en réaction.

La confrontation des trois techniques nous a permis de déceler à basse température la formation de composés d'addition du peroxyde de sodium et d'oxydes métalliques du molybdène, tungstène, uranium, vanadium et sans doute du niobium et du tantale. Ils doivent avoir des formules telles que $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$, $2 \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Ainsi, par ce rôle, le peroxyde de sodium ressemble-t-il à l'eau oxygénée.

Nous avons admis également la formation transitoire d'oxydes de chrome CrO_2 et $\text{CrO}_{2.6}$ en nous servant uniquement des résultats de la thermogravimétrie.

Théoriquement, la formule du peroxyde de sodium devait nous faire attendre une telle diversité de comportement. En réalité, nous ne pouvions prévoir que le peroxyde exercerait telle activité à l'égard de tel oxyde. Il n'était pas évident, en particulier, qu'il participerait à la formation d'oxydes mixtes $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MeO}_n$. Leur stabilité thermique est relativement grande si nous la comparons à celle des composés sur-oxygénés des mêmes oxydes, tels que peroxydes ou véritables persels qui sont préparés par action de l'eau oxygénée en milieu aqueux. Nous aurions pu penser également que l'attaque de l'anhydride antimonieux conduirait directement à un antimoniate, suivant le même mécanisme que celui de la préparation du chromate de sodium.

La spectrographie d'absorption infra-rouge nous a permis d'identifier des produits de réaction sans modifier l'équilibre des phases présentes ⁽⁶⁵⁾. Il n'aurait pas été facile, en effet, d'identifier par voie chimique un mélange de molybdate normal et de bimolybdate, de tungstate normal et de bitungstate, d'ortho et de métavanadate.

Par analogie avec d'autres spectres déjà connus, nous avons identifié l'uranate de sodium Na_2UO_4 , le bimolybdate $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, le bitungstate $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, le pyrovanadate $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, l'orthoniobiate Na_3NbO_4 , l'orthotantalate Na_3TaO_4 , le méta-antimonite NaSbO_2 et l'aluminate de sodium $[\text{NaAlO}_2]_n$, n égalant 2 ou 3.

Aucun indice ne nous a permis de supposer l'existence de composés à valence anormale semblables à ceux qui ont été étudiés par Scholder et son équipe ⁽⁶⁴⁾.

⁽⁶³⁾ J. LECOMTE et R. FREYMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1941, **8**, 622.

⁽⁶⁴⁾ R. SCHOLDER, *Angew. Chem.*, 1958, **70**, 583-594.

⁽⁶⁵⁾ M. VILTANGE, XX^e Congrès du G. A. M. S., Paris, 1957, 121-122.

Les dosages des quantités d'oxyde attaqué ont été faits dans un esprit différent de celui de la mise en solution pratique d'un oxyde ou d'un minéral. Nous ne voulions pas que la reprise par un liquide dissolve une certaine quantité d'oxyde résiduel. Il nous a fallu trouver, quand elles n'étaient pas explicitement indiquées, des méthodes de séparation des produits de chauffage et des oxydes. Néanmoins, les valeurs du rendement de l'attaque de l'anhydride vanadique doivent être légèrement erronées par excès. En outre, nous n'avons pu séparer l'antimonite ou l'antimoniite de sodium des oxydes d'antimoine.

Nous avons indiqué les rapports moléculaires et les températures de fin de chauffage convenant à une attaque complète des oxydes, sans trop grand excès de peroxyde de sodium. Nous récapitulons ces résultats :

Oxyde métallique	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	WO ₃	UO ₃	V ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Rapport moléculaire . . .	10/1	10/1	> 10/1	4/1	6/1	> 10/1	4/1
t° C maximum	660	500	510	500	400	430	600

Oxyde	Espèces chimiques obtenues par action du peroxyde de sodium	Espèces chimiques obtenues par action de l'air	Espèces chimiques obtenues par action du carbonate
Cr ₂ O ₃	Na ₂ CrO ₄ de 100° à 660°.	CrO ₂ de 280° à 420°. CrO _{2,6} de 445° à 570°.	Na ₂ CrO ₄ de 445° à 800°.
MoO ₃	Na ₂ O ₂ .MoO ₃ de 80° à 320°. Na ₂ MoO ₄ de 80° à 400°-500°.		Na ₂ MoO ₄ } de 520° à 650°. Na ₂ MoO ₃ O ₇ }
WO ₃	Na ₂ O ₂ .WO ₃ de 70° à 330°. Na ₂ WO ₄ de 70° à 510°.		Na ₂ W ₂ O ₇ } de 545° à 800°. Na ₂ WO ₄ }
UO ₃	Na ₂ O ₂ .UO ₃ de 70° à 330°. Na ₂ UO ₄ de 70° à 450°-500°.		Na ₂ UO ₄ de 725° à 960°.
V ₂ O ₅	2 Na ₂ O ₂ .V ₂ O ₅ de 165° à 307°. Na ₃ VO ₄ de 165° à 400°.		Na ₃ VO ₄ } de 440° à 760°. NaVO ₃ }
Nb ₂ O ₅	? de 43° à 370°. Na ₂ NbO ₄ de 43° à 470°.		
Ta ₂ O ₅	Na ₃ TaO ₄ de 310° à 400°.		
Sb ₂ O ₃	NaSbO ₂ de 58° à 335°.	NaSbO ₃ } de 406° à 710°. Sb ₂ O ₄ }	NaSbO ₃ de 710° à 1000°.
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₅ ou xNa ₂ O.Bi ₂ O ₅ de 305° à 430°.		
Al ₂ O ₃	(NaAlO ₂) _n de 326° à 600° (n = 2 ou 3).		(NaAlO ₂) _n de 640° à 736° (n = 2 ou 3).

(⁶⁶) M. JACQUINOT, *C. R.*, 1954, **238**, 105-107.

(⁶⁷) M. VILTANGE, *C. R.*, 1954, **239**, 61-63.

(⁶⁸) M. VILTANGE, *C. R.*, 1956, **242**, 781-783.

(⁶⁹) M. VILTANGE, *III^e Congrès International des Réactions à l'état solide*, Madrid, 1956, 723-730.

(⁷⁰) M. VILTANGE, *C. R.*, 1957, **244**, 1215.

Cinq des sept températures se répartissent entre 400° et 500°. Seuls l'anhydride tungstique et l'oxyde de bismuth n'ont pas été complètement attaqués. Dans le 2^e tableau ci-contre nous avons noté la nature des composés chimiques obtenus au cours des réactions que nous avons étudiées.

*(Laboratoire de recherches micro-analytiques
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris-5^e).*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX SUR CERTAINS OXYDES MÉTALLIQUES (*)

Par CHARLES CHALÉROUX

INTRODUCTION

L'attaque des métaux et des oxydes métalliques par divers réactifs gazeux est encore mal connue ainsi que l'écrivait récemment Besson ⁽¹⁾ au début de son mémoire relatif à l'action du gaz chlorhydrique anhydre sur le glucinium, le magnésium et leurs oxydes. Les renseignements fournis par la littérature sont vagues ⁽²⁾ : conditions d'attaque mal définies, absence de liens entre les résultats.

Cependant depuis un siècle de nombreux chercheurs ⁽³⁾ ont tenté la séparation de mélanges de solides et en particulier d'oxydes en utilisant l'attaque par l'acide chlorhydrique gazeux (le titre d'un mémoire est d'ailleurs « Separation by means of chlorhydric acid gas » ^(3')), tel fut le cas pour l'ilménite dont un mode de traitement est décrit dans un brevet ⁽⁴⁾. Mais ces études ayant été dès leur début orientées vers le but bien précis de séparer des éléments, les auteurs ont négligé les conditions mêmes de l'attaque et n'ont considéré que les résultats, ceci dans une zone de température restreinte, correspondant à la volatilisation de l'un des chlorures formés.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 29 novembre 1956 devant la Commission d'examen.

(1) BESSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **12**, 1175.

(2) *Gmeling's Handbuch der anorganischen Chemie*, **6**, p. 130 ; PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, **1**, p. 521.

(3) BOURION, *C. R.*, 1912, **154**, 1229 ; F. A. Way HAVENS, *Z. anorg. Chem.*, 1899, **21**, 389 ; COOK, *Am. J. Sc.*, 1866 [2], **42**, 78.

(3') MOYER, *J. Am. Chem. Soc.*, **18**, 1029.

(4) In Pat. n° 20 816. 1935.

Il faut souligner en outre la plus grande complexité des réactions en phases hétérogènes ; la distinction des différents facteurs est alors délicate. Ce court exposé suffit à justifier l'intérêt d'une étude sur l'action du gaz chlorhydrique sur les oxydes.

Nous avons adopté un mode opératoire précis : réaction à température fixe durant un temps déterminé ; l'augmentation de poids de l'oxyde donne par un calcul simple l'état d'avancement de la réaction.

Les résultats obtenus en opérant ainsi à différentes températures permettent d'établir pour un oxyde donné une courbe représentant l'avancement de la réaction en fonction de la température.

De l'interprétation de la forme de cette courbe, grâce à la réalisation d'expériences complémentaires dans la zone de température où elle présente des singularités et à l'identification des phases solides par leurs diagrammes X nous déduirons des indications sur le processus de réaction.

Notre but n'a donc pas été de faire une étude cinétique approfondie de la réaction mais en opérant suivant des conditions bien déterminées de mettre en évidence les divers facteurs dont dépend l'évolution de la réaction.

Nous nous sommes limité aux oxydes qui avec HCl réagissent selon le schéma suivant :



excluant l'étude des oxydes salins comme Fe_3O_4 et des oxydes du type V_2O_5 , CrO_3 dont l'attaque conduit généralement à des composés tels que VOCl_3 ⁽⁵⁾ et CrO_2Cl_2 . Par contre nous avons examiné le cas des oxydes PbO_2 et Mn_2O_3 qui donnent des chlorures instables que nous avons stabilisés en les engageant dans des combinaisons convenables.

Notre exposé est divisé de la manière suivante :

I. — Appareillage et Méthode expérimentale.

II. — Étude des différents types de réactions : au nombre de 3, suivant que le degré d'avancement de la réaction en fonction de la température :

- A) est croissant ;
- B) présente un minimum ;
- C) possède un maximum suivi d'un minimum ;
- D) une quatrième partie de ce chapitre traitera des expériences à basse température.

III. — Stabilisation des chlorures instables.

IV. — Résumé et Conclusions.

(5) Kg. KORSKE, *Videnskab. Selskabs. Forh.*, 1941, 4, 1421.

CHAPITRE PREMIER

Technique expérimentale.

M. Jolibois et ses élèves ⁽⁶⁾ avaient réalisé un dispositif simple et bien adapté pour suivre commodément l'action d'un gaz sur un solide :

Un volume déterminé de gaz circule à l'intérieur d'une enceinte fermée comprenant le corps à étudier qui est chauffé à une température linéairement croissante avec le temps. Les mesures simultanées de la pression du gaz et de la température du corps permettent d'établir une courbe qui renseigne sur le début, la fin et la vitesse de réaction et sur la composition des corps formés. C'est ainsi qu'Hutter, notamment, a étudié la réduction des phosphates par l'hydrogène.

Dans nos premières expériences nous avons utilisé ce même appareil, malgré toutes les précautions prises l'acide chlorhydrique gazeux attaque toujours le mercure de la chute assurant la circulation des gaz.

Berthelot ⁽⁷⁾ a cependant montré que HCl pur et sec ne réagit pas, même à 200° sur le mercure, aussi nous pensons que cette attaque est causée par les décharges continues d'électricité statique qui se produisent dans la trompe à chute à mercure et dont les lueurs verdâtres se remarquent aisément à l'obscurité. De plus le renouvellement incessant de la surface de séparation HCl-mercure favorise encore cette attaque, aucune couche protectrice de calomel ne pouvant se former.

Cette méthode où le gaz est recyclé ne convenant pas, nous lui en substituons une autre :

Un courant de gaz chlorhydrique sec passe sur le solide un temps déterminé à une température fixe.

En effet, les réactions étudiées sont représentées par :



Il y a trois constituants indépendants, trois phases : une phase gazeuse HCl et H₂O, deux phases solides MCl₂ et MO.

La variance V calculée par la formule $V = C + 2 - \varphi$ est égale à $V = 3 + 2 - 3 = 2$. Mais la pression de HCl est donnée par le réglage du courant gazeux, elle est très voisine de la pression atmosphérique ;

⁽⁶⁾ P. JOLIBOIS, *C. R.*, 1921, **172**, 809 ; HUTTER, *Thèse Paris*, 1950 ; FLEUREAU, *Thèse Paris*, 1954.

⁽⁷⁾ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 1881, **23**, 110.

la pression de la vapeur d'eau est également imposée, elle est très faible et dépend du corps utilisé pour la déshydratation de HCl . Les deux variables étant fixées, la variance en fait est nulle; de plus la pression de vapeur d'eau étant voisine de 0 nous voyons que la réaction aura toujours tendance à évoluer vers la formation de chlorure et d'eau. Le choix d'un même temps de durée pour toutes nos expériences est nécessaire pour les rendre comparables entre elles.

A. Dispositif expérimental. — L'appareil comprend essentiellement : 1) un générateur d'acide chlorhydrique gazeux; 2) un four qui assure le chauffage du tube à réaction; 3) un système absorbant qui permet de recueillir et de doser l'eau dégagée.

Le générateur d'acide chlorhydrique gazeux est relié à un tube desséchant par l'intermédiaire d'un tube à trois voies dont l'une sert à l'introduction dans l'appareil d'un gaz inerte : l'azote. Un tube de verre en forme d'accordéon rend facile la fermeture du tube à réaction et la mise en place de l'oxyde. Deux tubes en U garnis de desséchant recueillent l'eau dégagée, un tube rempli de ce même desséchant et un petit flacon laveur à acide sulfurique sont intercalés avant un flacon laveur à eau destiné à absorber en bout d'appareil l'acide chlorhydrique gazeux. Chaque flacon laveur contenant un liquide, est précédé d'un flacon de garde pour éviter les remontées liquides dans l'appareil.

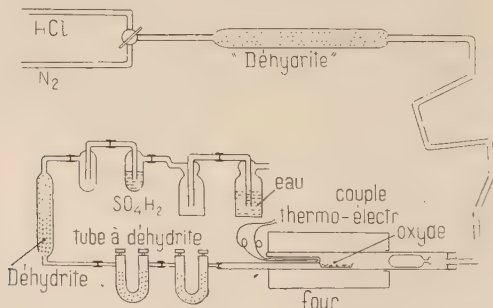


Fig. 1. — Ensemble de l'appareil.

APPAREIL GÉNÉRATEUR A ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX. — Il convient d'obtenir un courant extrêmement régulier de HCl gazeux, ce qui est réalisé par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'acide sulfurique concentré.

La partie essentielle de l'appareil (fig. 2) est le tube capillaire reliant le réservoir d'acide chlorhydrique à celui d'acide sulfurique, il évite les remontées de bulles; grâce à un robinet on règle la quantité d'acide

chlorhydrique introduite et par là le débit gazeux qui est contrôlé par un petit flacon laveur à acide sulfurique.

Avant la mise en marche de l'appareil, il importe de s'assurer du bon remplissage du capillaire par l'acide chlorhydrique si l'on veut obtenir un dégagement constant de HCl.

Le réservoir inférieur est garni au départ d'environ 200 cm³ d'acide sulfurique concentré chimiquement pur (densité 1,83), l'acide chlorhydrique utilisé de densité 1,19 se trouve dans le réservoir supérieur. Grâce à deux rodages l'appareil est facile à démonter et à nettoyer. Un robinet de vidange sert à purger l'appareil de toute trace d'air lorsqu'on vient de le remplir d'acide sulfurique.

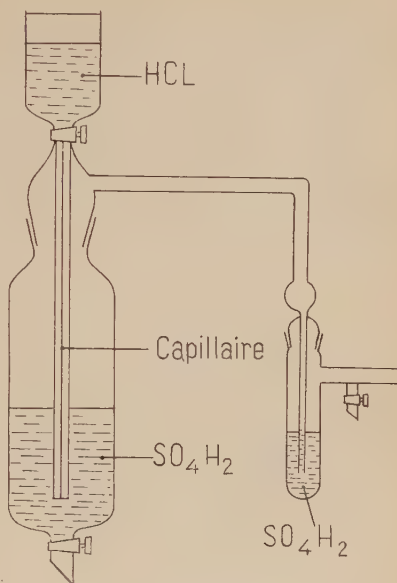


Fig. 2. — Générateur de HCl.

GAZ INERTE. — L'azote utilisé est l'« azote qualité R » de la Société Air Liquide, sa teneur en oxygène est inférieure à $\frac{2}{100\,000}$.

N'ayant pu avec un manodétendeur réaliser un débit lent et constant, un dispositif simple a été mis au point qui a donné pleine satisfaction. Un caoutchouc à vide relie le manodétendeur à un capillaire très fin (morceau de tige à thermomètre), il suffit de faire régner dans la deuxième chambre du manodétendeur une pression de 1 à 2 kg pour obtenir à la sortie du capillaire un débit lent et extrêmement régulier de gaz.

DESSÉCHANT. — Il ne saurait être question d'utiliser des desséchants basiques en présence de HCl ; or CaCl_2 présente justement le danger lors de sa calcination de devenir basique ⁽⁸⁾. P_2O_5 est exclu lui aussi puisqu'il réagit à froid avec HCl ⁽⁹⁾.

La « Déhydrite » fabriquée par Merck a été employée pour dessécher les gaz avant le tube à réaction et pour doser l'eau après ce tube. La

⁽⁸⁾ *Handbuch der analytischen Chemie*, partie III, 7, a, α, p. 103.

⁽⁹⁾ BAILEY FOWLER, *J. chem. Soc.*, 1888, 53, 756.

« Déhydrite », nom commercial du perchlorate de magnésium tri-hydraté, a l'avantage d'être rigoureusement neutre et ainsi de permettre le dosage d'eau en présence de vapeurs acides. C'est un très bon desséchant qui permet d'abaisser la teneur en eau d'un gaz au-dessous de 2×10^{-3} mg/l (Cette teneur est inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ mg/l pour P_2O_5 , elle est de 0,14 à 0,25 mg/l pour $CaCl_2$ ⁽¹⁰⁾).

Son action est très rapide et comme il se présente sous une forme granulée, la perte de charge qu'il occasionne pour le courant gazeux est moins importante qu'avec un produit pulvérulent tel P_2O_5 .

FOUR. — Le four est du type Chevenard-Joumier, à tige dilatable.

TUBE À RÉACTION. — Il est en pyrex ou en silice fondue. La température est mesurée au voisinage immédiat de l'oxyde grâce à une cavité qui rentre à l'intérieur du tube et sert de logement au couple thermo-électrique chromel-alumel, relié à un millivoltmètre; la température est mesurée avec une précision du degré. Egalement à l'intérieur du tube à réaction et près de l'entrée du four est disposé, comme il est indiqué sur la figure 3, un bouchon de verre qui sans empêcher le passage du gaz chlorhydrique évite le retour de la vapeur d'eau si elle vient à se dégager brutalement.

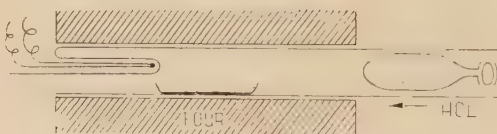


Fig. 3. — Détail du tube à réaction.

LES NACELLES. — Elles contiennent les oxydes et sont soit en platine, soit en silice fondue.

LES CANALISATIONS. — On a utilisé au maximum le pyrex soudé. Les parties qui doivent être journallement démontées sont reliées par des joints en chlorure de polyvinyle. Cette matière plastique est cependant attaquée à la longue par l'acide chlorhydrique gazeux et il est nécessaire de changer les joints de temps en temps.

B. Analyse radiocristallographique. — Les phases solides ont été identifiées au moyen de spectres de rayons X.

(10) *Handbuch der analytischen Chemie*, partie III, 7, a, α, p. 102.

Les diagrammes de poudre sont obtenus par la méthode de Debye-Scherrer avec un monochromateur à lame courbe et une chambre seemann-Bohlin en utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre.

$$K_{\alpha} \text{ du cuivre} = 1,548 \text{ \AA.}$$

C. **Oxydes utilisés.** — L'origine des oxydes employés est donnée au cours de l'exposé.

D. **Analyse chimique.** — Le chlore est dosé par la méthode gravimétrique au chlorure d'argent; les méthodes d'analyse des métaux sont décrites dans les paragraphes relatifs à chacun d'eux.

E. **Expérience-type.** — Nous allons décrire de façon détaillée une expérience, de manière à n'avoir pas à revenir sur le mode opératoire au cours de l'étude relative à chacun des oxydes.

La nacelle contenant l'oxyde est tout d'abord introduite dans le tube à réaction, un courant d'azote qui passe ensuite durant une demi-heure, purge d'air l'appareil; le four est alors mis en marche, l'azote continuant à passer. La température désirée étant atteinte et maintenue constante, le courant d'acide chlorhydrique remplace durant 6 heures le courant d'azote, ce dernier est remis 1 heure avant l'arrêt du chauffage; le refroidissement dure 15 heures environ et se fait toujours sous azote. Grâce à ces précautions l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde a lieu uniquement à la température choisie.

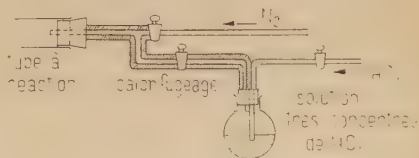


Fig. 4. — Dispositif de production de vapeur d'eau.

La nécessité de fixer pour toutes les expériences une même durée a été exposée au début de ce chapitre; en adoptant 6 heures, une expérience est possible chaque jour et les petites variations dans le débit de l'azote et de gaz chlorhydrique modifient relativement peu le temps de contact gaz-solide.

Les débits gazeux sont environ de 40 cm^3 par minute, pratiquement un dégagement bulle à bulle. Des expériences ont d'ailleurs montré que des variations de débit de 10 à 100 cm^3 par minute, avaient peu d'influence. Des débits plus importants risqueraient d'entraîner des particules d'oxyde.

Les oxydes sont passés au tamis 200 et on élimine la fraction qui passe à travers le tamis 300. Le diamètre des grains est compris entre 75 et 50 microns.

D'une manière générale la prise d'oxyde est de l'ordre de quelques

décigrammes de façon que la variation de poids de l'oxyde et que le poids d'eau dégagée soient suffisamment importants sans risquer de perturber la régulation du four par la quantité de chaleur libérée au cours de la réaction.

Rappelons que la pression partielle de l'eau à 25° au-dessus d'une solution de HCl qui est saturée avec du gaz chlorhydrique à la pression de 760 mm de mercure, est de 2,66 mm de mercure ⁽¹¹⁾, alors que la pression de vapeur saturante de l'eau à la même température est de 23,75 mm de mercure ; dans ces conditions l'eau dégagée par la réaction se condense à la sortie du four avant les tubes en U et son élimination cependant indispensable si on veut la doser est alors très longue, d'où le temps de 15 heures nécessaire à son entraînement.

Résultats. — Les données expérimentales sont les suivantes :

- variation de poids de la nacelle,
- dosage de l'eau,
- dosage du chlore et du métal.

La variation de poids de la nacelle sera notre donnée de base, le dosage de l'eau dégagée et éventuellement le dosage de chlore et du métal servant de moyen de contrôle. La quantité d'eau fixée par la « Dehydrite » doit subir une petite correction ; des essais à blanc montrent que le premier tube subit une augmentation de poids de 2 à 3 mg, cette humidité s'introduit lors de l'ouverture de l'appareil.

Supposons que la réaction se fasse complètement suivant le schéma :



Nous pouvons calculer dans ce cas l'augmentation de poids ΔP que subirait la nacelle contenant l'oxyde et le poids de l'eau dégagée. Soit $\Delta P'$ l'augmentation de poids réelle mesurée, nous caractérisons alors le degré d'avancement de la réaction par le rapport r :

$$r = \frac{\Delta P'}{\Delta P}.$$

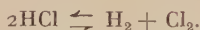
En opérant à différentes températures il sera possible de tracer la courbe $r = f(t)$.

Pour une expérience déterminée la précision sur la valeur de r est très bonne car r est calculé à partir de détermination de poids, mais la fidélité, c'est-à-dire la constance des résultats n'est pas excellente ; il fallait d'ailleurs s'y attendre, l'expérience est effectuée dans des conditions dynamiques avec de plus la présence d'un solide, beaucoup de facteurs interviennent donc qui sont justement l'objet de cette étude. La reproductibilité est toutefois amplement suffisante pour permettre

⁽¹¹⁾ W. FISCHER et R. GEWEHR, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 209, 22.

l'établissement d'une courbe représentant des résultats qui, nous le montrerons, sont souvent relatifs. Au cours de l'étude particulière de chaque oxyde nous ferons pour quelques températures, plusieurs expériences, si bien que la précision pourra être immédiatement évaluée par simple examen de la courbe $r = f(t)$ dont l'établissement est, rappelons-le, un moyen d'étude et non une fin en soi.

Enfin, avant de terminer cet exposé, nous indiquerons qu'il n'y a pas lieu de tenir compte de la dissociation de HCl. Nos expériences ne dépassent pas en effet $1\ 000^{\circ}$ et le degré de dissociation x de HCl en dessous de $1\ 500^{\circ}$ est complètement négligeable comme le confirme la lecture de quelques valeurs de x ⁽¹²⁾ calculées à partir de la constante d'équilibre de la réaction :



Température

absolue	290°	500°	900°	1 500°	2 000°
100 x.	$2,55 \times 10^{-15}$	$1,92 \times 10^{-8}$	$3,98 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-2}$	0,41

CHAPITRE II

Différents types de réactions.

A. Réactions dont l'avancement est une fonction croissante de la température. — Dans cette catégorie d'oxyde nous avons étudié en détail MgO, CaO et plus particulièrement NiO.

I. Magnésie. — Dans le but d'étudier l'influence de la préparation de l'oxyde sur l'attaque par le gaz chlorhydrique, deux produits ont été préparés de façons différentes.

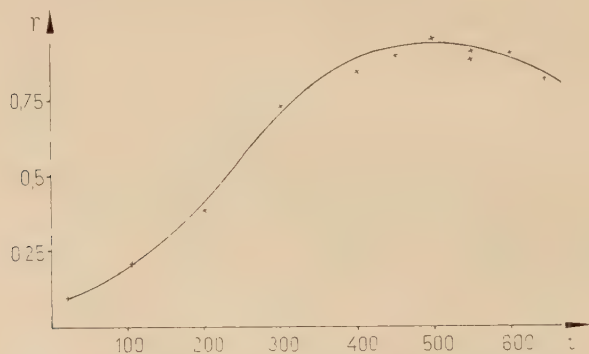
1) **MAGNÉSIE PRÉPARÉE A 900° .** — *Préparation.* — Calcination 1 heure à 900° du carbonate de magnésium RP Prolabo de formule approchée $4\text{CO}_3\text{Mg}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $6\text{H}_2\text{O}$.

Dosage. — Précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien et dosage acidimétrique de celui ci.

Résultats. — Ils sont consignés dans le tableau suivant : les poids étant exprimés en grammes. Aux températures peu élevées un certain pourcentage de l'eau dégagée par la réaction demeure dans la nacelle, nous avons donc indiqué le pourcentage d'eau liée au produit.

(12) NERNST, Z. Elektroch., 1909, 15, 691.

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O	P. 100 H ₂ O restant
18	0,08	0,170	0,026	0,002	100
100	0,21	0,149	0,049	0,009	35
200	0,38	0,151	0,0815	0,022	12
300	0,72	0,166	0,164	0,056	0
400	0,83	0,1615	0,183	0,063	»
450	0,89	0,1763	0,212	0,071	»
500	0,95	0,168	0,216	0,074	»
500	0,94	0,175	0,2225	0,075	»
500	0,94	0,1735	0,222	0,076	»
550	0,90	0,169	0,2085	0,071	»
550	0,88	0,170	0,205	0,070	»
600	0,895	0,1795	0,217	0,075	»
650	0,82	0,167	0,185	0,063	»



La courbe $r = f(t)$ présente un maximum peu accentué ; néanmoins MgO peut être classé avec les oxydes pour lesquels l'avancement de la réaction avec HCl est une fonction croissante de la température ; enfin la valeur maximum de r , contrairement à ce que nous observerons pour les oxydes qui seront étudiés dans les chapitres suivants, ne dépend pas de la quantité d'oxyde mise en jeu puisque avec une prise de 0,484 g à 500°, r est toujours de 0,94.

Les résultats précédents sans être en désaccord avec ceux de Besson ⁽¹⁾ en diffèrent parfois notablement mais les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes. Besson mesure la variation de pression dans une enceinte fermée du gaz chlorhydrique au contact de l'oxyde porté à une température variable ; l'eau susceptible de se former se trouve toujours en présence du chlorure et sa tension de vapeur est fixée par la température de la paroi froide de l'appareil. Dans ces conditions la réaction inverse d'hydrolyse est possible et elle a lieu effective-

ment à partir de 200°. Cette hydrolyse est probablement la cause du léger ralentissement de la réaction à partir de 500° avec notre mode opératoire.

La tension de vapeur d'eau au-dessus du chlorure étant très basse dans nos expériences, la réaction a toujours tendance à progresser; de fait, si après avoir obtenu un produit lors d'un chauffage à 500°, température à laquelle $r = 0,94$, ce même produit est porté à 650° le facteur r prend la valeur 0,97.

2) MAGNÉSIE PRÉPARÉE À 450°. — La magnésie obtenue par décomposition sous vide à 450° du carbonate de magnésium Prolabo est plus active à basse température que la magnésie préparée à 900°, elle retient également un plus grand pourcentage d'eau. À partir de 300° les résultats sont les mêmes pour les deux sortes de magnésie.

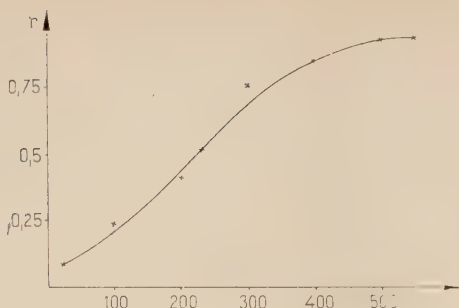
t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O	P. 100 H ₂ O restant
19	0,15	0,162	0,045	0,002	100
100	0,26	0,157	0,0705	0,003	100
200	0,35	0,163	0,084	0,019	20
300	0,73	0,159	0,159	0,055	0

II. Chaux. — *Préparation.* — Calcination 1 heure à 900° du carbonate de chaux RP Prolabo de formule CO₃Ca.

Dosage. — Le calcium est précipité à l'état d'oxalate et dosé par manganimétrie.

Résultats. — La courbe suivante rend compte des résultats obtenus avec des prises de 0,230 g environ. Aux températures peu élevées une partie de l'eau dégagée reste liée au produit. Il n'apparaît pas ici de maximum, mais comme dans le cas de MgO la quantité d'oxyde ne joue pratiquement pas :

t°	r	Prise	t°	r	Prise
20	0,1	0,998	230	0,53	1,028
20	0,08	0,2315	230	0,51	0,229



III. Oxyde de nickel. — Nous étudierons deux échantillons d'oxyde de nickel, l'un préparé à 1000° , l'autre à 800° .

1) OXYDE DE NICKEL PRÉPARÉ A 1000° . — *Préparation.* — Calcination 1 heure à 1000° du nitrate de nickel RP Prolabo de formule $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, $6\text{H}_2\text{O}$.

Dosage. — Le nickel est précipité par la diméthylglyoxime.

Résultats. — Ces courbes sont valables pour des prises de 0,260 g environ.

Influence de divers facteurs. — a) *Durée d'expérience.* — En fonction du temps de passage du gaz chlorhydrique à 500° , l'avancement de la réaction r a les valeurs suivantes :

$r = 0,27$ après 2 heures,

$r = 0,295$ après 6 heures (durée normale),

$r = 0,40$ après 30 heures.

La réaction évolue donc toujours avec le temps, comme il était prévisible.

b) *Quantité d'oxyde.* — Cette influence est très faible :

t°	r	Prise	t°	r	Prise
360	0,05	1,007	455	0,19	0,997
360	0,05	0,262	455	0,20	0,267

c) *Présence d'un corps inactif.* — L'oxyde NiO a été mélangé avec de la silice calcinée, corps qui dans nos conditions ne réagit pas avec HCl , mais cette dilution de NiO n'a aucune influence.

t°	r	Silice	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
500	0,295	0	0,253	0,055	0,020
500	0,29	0,502	0,261	0,055	0,021
500	0,30	1,046	0,261	0,057	0,021

d) *Vapeur d'eau*. — L'appareil est modifié afin de permettre l'attaque de l'oxyde en présence de vapeur d'eau fournie par un ballon qui peut être chauffé, il est ainsi possible de faire varier la tension de vapeur. Un calorifugeage des canalisations aboutissant au tube à réaction évite que l'eau se condense prématurément.

On ne tient évidemment pas compte de l'eau absorbée par la « Dehydrite », aussi un refroidissement de 15 heures n'est pas nécessaire, on se contente simplement d'éliminer l'atmosphère chlorhydrique par l'azote.

1° Le ballon étant maintenu à la température ordinaire deux expériences ont été faites, l'une à la température ambiante, l'autre à 95°, dans les deux cas il n'y a pas eu attaque.

2° Le ballon est chauffé aux environs de 50° : les analyses et les pesées montrent que pour une expérience à 95° il y a formation de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le chlorure formé a donc gardé l'eau provenant de la réaction et en plus a absorbé de l'humidité du gaz chlorhydrique. La réaction est alors pratiquement totale, $r = 0,99$.

Une expérience faite avec $\text{Ni}(\text{OH})_2$ préparé d'après Hüttig ⁽¹³⁾ et exécutée dans les conditions ordinaires sans vapeur d'eau a montré qu'à la température ambiante l'hydrate est attaqué et $r = 0,65$.

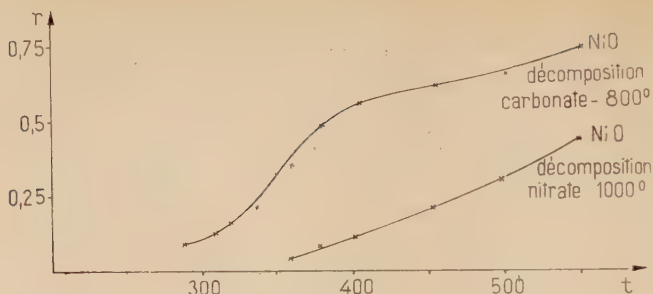
2) OXYDE DE NICKEL PRÉPARÉ A 800°. — La décomposition sous vide à 800° du carbonate de nickel ⁽¹⁴⁾ chimiquement pur Billault fournit un oxyde qui a exactement la formule NiO et qui est beaucoup plus réactif que l'oxyde obtenu à 1000° à partir du nitrate.

Résultats. — Ils sont reportés sur une courbe qui a les mêmes axes que celle représentant les résultats obtenus avec l'oxyde préparé à 1000°.

De la comparaison des spectres de rayons X des oxydes des deux origines il apparaît que le spectre du produit préparé à basse température sous vide présente des raies plus larges, les cristallites de cet

⁽¹³⁾ G. F. HÜTTIG et A. PETER. *Z. anorg. Chem.* 1930, **189**, 183.

⁽¹⁴⁾ PRASAD et TENDULKUR, *J. chem. Soc.*, 1931, **134**, 1403.



oxyde sont donc plus petits et leurs rayons de courbure inférieurs à ceux de l'oxyde préparé à 1 000°. D'après la loi d'Ostwald :

$$\text{Log} \frac{Pr}{p_{\infty}} = \frac{k}{r}.$$

où :

Pr est la tension de vapeur d'une particule sphérique de rayon r ,
 p_{∞} la tension de vapeur pour une surface plane,
 k une constante qui dépend de la température et du corps considéré.

L'oxyde préparé à 800° présente donc pour une même température une tension de vapeur supérieure à celle de l'oxyde préparé à 1 000° ; ceci explique son activité chimique supérieure ; le potentiel chimique μ de la forme $\mu = \eta(T) + RT \log p$ étant alors plus élevé.

OXYDE DE COBALT CoO . — *Préparation*. — Décomposition sous vide à 500° du carbonate de cobalt résultant lui-même de la précipitation du nitrate par le carbonate de soude.

RÉSULTATS

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H_2O
200	0,0	0,241	0,000	
300	0,22	0,245	0,039	0,014
355	0,45	0,248	0,082	0,029
405	0,60	0,2345	0,103	0,035
500	0,78	0,242	0,1385	0,047
550	0,83	0,245	0,149	0,051

OXYDE DE MANGANÈSE MnO . — *Préparation*. — Réduction de Mn_3O_4 en courant d'hydrogène à 700° ; Mn_3O_4 résulte de la calcination à 900° du nitrate de manganèse pur cristallisé.

RÉSULTATS

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
200	0,00	0,263	0,000	
405	0,185	0,264	0,039	0,0145
500	0,37	0,277	0,082	0,026
500	0,34	0,263	0,071	0,024
550	0,55	0,250	0,110	0,038
550	0,59	0,287	0,136	0,046
575	0,62	0,272	0,135	0,046

OXYDE DE CHROME Cr_2O_3 . ALUMINE Al_2O_3 . — *Préparation*. — Cr_2O_3 est le sesquioxyde de chrome anhydre pur Prolabo.

Al_2O_3 est obtenu par calcination 1 heure à 900° de l'alumine hydratée pure Prolabo.

Résultats. — Il y a dans les deux cas volatilisation du chlorure formé.

Pour Cr_2O_3 l'attaque commence à 800° , on a $r = 0,03$ et à 1000° $r = 0,18$.

Pour Al_2O_3 l'attaque commence à 800° où $r = 0,04$, à 1000° $r = 0,07$.

B. Réactions dont l'avancement présente un minimum en fonction de la température. — L'étude porte plus particulièrement sur les oxydes CuO , Cu_2O , PbO ⁽¹⁵⁾.

I. Oxyde cuivrique CuO . — *Origine*. — Oxyde de cuivre anhydre RP Prolabo.

Dosage. — Le cuivre est dosé par électrolyse.

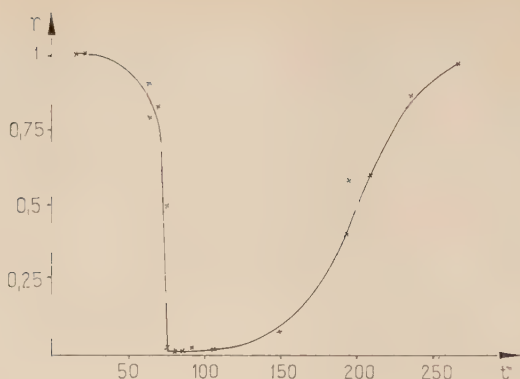
Résultats. — La courbe suivante reproduit nos résultats obtenus avec des prises de 0,260 g environ.

A température ordinaire le chlorure formé retient une grande partie de l'eau dégagée par la réaction ; d'après le diagramme de rayons X le produit final est un mélange de chlorure anhydre et de chlorure dihydraté.

La courbe $r = f(t)$ présente un tracé très différent de ceux observés jusqu'ici : il y a en effet un minimum très accentué dont nous avons cherché à expliquer l'existence.

Dans le cas de CuO lorsque l'attaque de l'oxyde par l'acide gazeux a lieu dans la zone de température correspondant à la branche descendante de la courbe $70-75^{\circ}$, le produit contenu dans la nacelle n'est pas

⁽¹⁵⁾ CHALÉROUX, C. R., 1954, 239, 1218 ; BOULLÉ et CHALÉROUX, C. R., 1956, 242, 2947.



homogène en fin d'expérience, la masse est noire (CuO) du côté de l'arrivée du courant gazeux et jaunâtre (CuCl_2) à l'autre extrémité, précisément là où le produit a été en contact non seulement avec le gaz HCl mais avec la vapeur d'eau provenant d'un début de réaction dans la partie située en amont. De cette observation est résultée l'hypothèse que la vapeur dégagée au cours de la réaction joue un rôle dans le processus même de la réaction.

réaction
plus complète



Fig. 5. — Aspect de la nacelle après une expérience à 75° .

Pour vérifier cette hypothèse nous allons examiner l'influence de la vapeur d'eau pour la température de 90° correspondant au minimum de la courbe ; r est égal à 0,03 à 90° en absence de vapeur d'eau et pour une quantité d'oxyde de 0,260 g.

Influence de la vapeur d'eau.

— Nous avons tout d'abord utilisé l'appareil transformé suivant le schéma de la page 1075. Pour une expérience à 90° , si le ballon contenant la solution chlorhydrique n'est pas chauffé, la tension de vapeur est alors celle correspondant à la température ordinaire et r est toujours de 0,02 ; il faut que le ballon soit à 50° environ pour qu'à 90° $r \neq 1$.

Pour tenter de déterminer la quantité d'eau nécessaire au déclenchement de la réaction, nous avons repris le montage normal de l'appareil avec le gaz chlorhydrique soigneusement déshydraté ; le gaz attaque simultanément CuO et un autre oxyde : Cu_2O qui est presque entièrement transformé en chlorure avec libération d'eau à 90° . Du poids de Cu_2O utilisé nous déduisons immédiatement la quantité d'eau libérée.

Les deux oxydes sont placés dans la même nacelle tantôt côte à côte, tantôt mélangés. Le tableau suivant rend compte de nos résultats. Les expériences 1, 2 et 3 sont celles où le Cu_2O se trouve « en amont » ; les expériences 4 et 5 sont celles où le Cu_2O est « en aval » ; pour les expériences 6, 7, 8, 9 et 10, les deux oxydes sont mélangés. Afin d'établir les résultats donnant l'avancement de la réaction :



nous supposons que Cu_2O a entièrement réagi, ceci s'avère manifestement faux pour les expériences 1 et 6 où les quantités de Cu_2O sont si petites que la réaction n'est pas totale (ce qui s'expliquera dans la suite : influence de la quantité d'oxyde) mais en opérant ainsi nous sommes sûrs de donner pour CuO des résultats par défaut.

Exp.	t°	r	Prise CuO	$\Delta P'$ total	H_2O total	Cu_2O	H_2O due à Cu_2O
1	90	0,0	0,206	0,010	0,005	0,079	0,010
2	90	0,865	0,211	0,163	0,057	0,1125	0,014
3	90	0,91	0,2135	0,1935	0,065	0,1565	0,019
4	90	0,45	0,232	0,1215	0,041	0,1215	0,016
5	90	0,44	0,228	0,117	0,040	0,125	0,016
6	90	0,0	0,2035	0,009	0,005	0,038	0,005
7	90	0,51	0,206	0,090	0,032	0,0445	0,006
8	90	0,79	0,206	0,130	0,045	0,045	0,006
9	90	0,70	0,208	0,134	0,044	0,080	0,010
10	90	0,72	0,243	0,1685	0,057	0,123	0,016

Il est à remarquer que pour de mêmes quantités de CuO et de Cu_2O , r passe de 0,865 à 0,45 suivant que le Cu_2O passe de l'amont à l'aval de la nacelle ; ce fait renforce bien l'hypothèse sur l'influence de l'eau dégagée : lorsque Cu_2O se trouve en aval l'eau qu'il libère est emportée presque immédiatement par le courant gazeux en dehors de la nacelle, au contraire s'il se trouve en amont l'eau est forcée de passer sur le CuO , nous avons alors un meilleur contact $\text{H}_2\text{O}-\text{CuO}$ d'où une valeur de r plus élevée.

Il était à prévoir que l'influence de la vapeur d'eau serait modifiée dans certaines conditions par exemple si le contact gaz solide est lui-même modifié ; il en est ainsi lorsque l'on fait varier le poids de la prise d'oxyde ou que l'on dilue cet oxyde dans un mélange avec un corps inerte, c'est ce que nous allons étudier dans les deux paragraphes suivants :

Influence de la quantité d'oxyde. — Si l'on retient l'hypothèse du rôle joué par l'eau il est logique de penser que l'avancement de la réaction est fonction du poids d'oxyde mis en jeu. En effet la quantité

d'eau produite est proportionnelle à la masse donc au volume de l'oxyde ; son élimination dépend de la surface présentée par le solide ; or, lorsque la masse d'oxyde croît le rapport de son volume à sa surface croît, l'eau s'élimine donc avec plus de difficulté et son contact avec l'oxyde est alors meilleur : r doit augmenter. C'est effectivement ce que nous avons observé à 90° , $r = 0,64$ avec une prise de 2,259 g de CuO au lieu de 0,03 avec une prise de 0,253 g ; à 150° la différence est moins nette, $r = 0,15$ pour une prise de 2,063 g au lieu de 0,09 pour une prise de 0,250 g ; le facteur « quantité d'oxyde » sera étudié de façon plus détaillée au cours de l'étude de PbO orthorhombique.

En opérant avec une prise d'oxyde importante la chaleur dégagée par la réaction perturbe la régulation du four ; ainsi pour l'expérience : 90° , prise de 2,259 g, la température même de la nacelle est montée à 105° ; cette élévation de température n'est cependant pas la cause de la variation de r puisque à 105° avec une prise de 0,253 g on a trouvé $r = 0,02$.

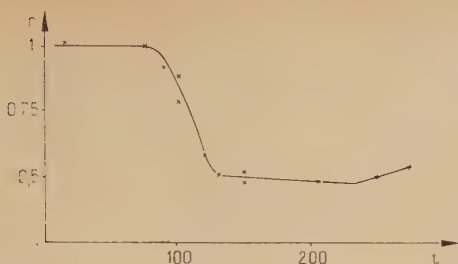
Dilution avec un corps inactif. — Si l'on ajoute à l'oxyde un corps inactif (vis-à-vis de l'oxyde et de HCl) on augmente la surface de la phase solide et favorise ainsi l'élimination de l'eau, r doit diminuer ; il en est bien ainsi : par exemple en opérant à 65° sur un mélange de 0,249 g de CuO et de 0,712 g de silice anhydre on trouve pour r la valeur de 0,03 alors que dans les conditions normales et pour une même quantité d'oxyde $r = 0,9$ ou 0,8.

Influence de la durée de réaction. — L'action de HCl sur CuO à température ordinaire est très rapide puisque si la durée de contact est réduite à 20 minutes (prise de 0,267 g) r est déjà de 0,95. A 105° la vitesse de réaction est si ralentie que la durée influe fort peu, une expérience de 25 heures donne pour r une valeur de 0,03 (prise de 0,259 g). A 195° nous retrouvons les résultats antérieurs : la réaction va toujours en progressant avec le temps, ainsi pour une durée de 6 heures r est de 0,4 (prise de 0,227 g), pour 30 heures r s'élève à 0,85 (prise de 0,235 g), enfin pour 51 heures il est alors de 0,95 (prise de 0,241 g).

II. Oxyde cuivreux. — *Préparation.* — Réduction de la liqueur de Fehling à chaud par le glucose en opérant avec un excès de liqueur de Fehling, pour éviter l'action caramélisante de la soude contenue dans la liqueur sur le glucose ; l'oxyde obtenu est alors très pur. Le précipité est décanté, lavé successivement à l'eau, l'alcool, l'éther et séché sous vide.

Dosage. — Le cuivre est dosé par électrolyse.

Résultats. — Ils sont représentés par la courbe suivante (prises de 0,250 g environ).



La courbe $r=f(t)$ présente un aspect semblable à celle de CuO , nous allons voir que les mêmes facteurs influent sur l'avancement de la réaction.

Vapeur d'eau. — En opérant à une température qui correspond à la branche descendante de la courbe le produit obtenu n'est pas homogène : la réaction se fait plus complètement dans le sens du courant gazeux.

Quantité d'oxyde. — A 140° $r=0,45$ si la prise d'oxyde est de 2,056.

Dilution avec un corps inactif. — A 90° avec un mélange de 0,256 g de Cu_2O et de 0,680 g de SiO_2 on obtient $r=0,8$; si on augmente encore la quantité de silice 0,253 g de Cu_2O et 1,162 g de SiO_2 , r passe alors à 0,69.

Influence de la durée de réaction. — Comme pour CuO et à la température ordinaire la réaction est très rapide : ainsi avec une prise de 0,253 g de Cu_2O et pour une durée de 30 minutes r est déjà de 0,98.

III. Oxyde de plomb. — Il existe deux variétés d'oxyde PbO : la variété rouge PbO_α stable à froid et qui est elle-même soit quadratique soit pseudoquadratique ⁽¹⁶⁾, la variété jaune PbO_β stable au-dessus de 489° et qui est orthorhombique. Il était intéressant de mettre en évidence les différences de comportement de ces deux variétés avec le gaz chlorhydrique.

PbO_α — *Origine.* — Oxyde de plomb exempt d'argent Rhône-Poulenc, son spectre de rayons X montre qu'il s'agit de PbO_α pseudoquadratique.

Dosage. — Le mélange oxyde-chlorure est attaqué par une solution bouillante d'acide acétique, puis le plomb est précipité par le bichromate de potassium pour être dosé sous forme de chromate de plomb.

⁽¹⁶⁾ KATZ, Thèse Paris, 1949.

Résultat. — Pour des prises de 0,700 g environ nous obtenons les courbes ci-dessous.

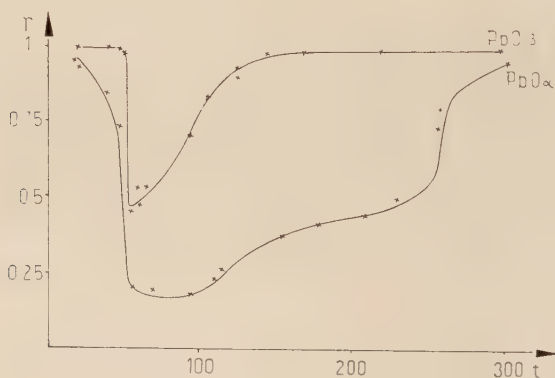
La courbe $r = f(t)$ présente aussi un minimum et l'on fait les mêmes constatations que pour CuO et Cu_2O .

Quantité d'oxyde. — A 70° avec une prise de 8,153 g r est de 0,64.

Dilution avec la silice. — A 38° en opérant sur un mélange de 0,706 g de PbO et de 0,708 g de SiO_2 r n'est plus que de 0,52.

$\text{PbO}\beta$. — *Préparation.* — L'oxyde jaune de plomb : $\text{PbO}\beta$ orthorhombique est obtenu par calcination à 650° du carbonate de plomb pur précipité Prolabo.

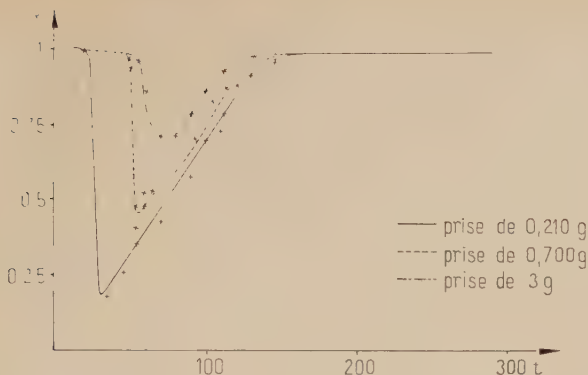
Résultats. — La courbe $r = f(t)$ a été tracée à côté de celle relative à $\text{PbO}\alpha$, elle présente aussi un minimum ; pour $\text{PbO}\beta$, à toutes les températures, les valeurs de r sont toujours supérieures à celles obtenues pour $\text{PbO}\alpha$, résultat aisément prévisible, $\text{PbO}\alpha$ variété stable aux températures où nous opérons a un potentiel chimique inférieur à celui de $\text{PbO}\beta$ d'où sa moindre réactivité.



Quantité d'oxyde. — Pour étudier l'influence de la quantité d'oxyde soumise à l'attaque du gaz chlorhydrique, deux nouvelles séries d'essais ont été effectuées avec des prises respectivement de 0,210 g et de 3 g, les résultats sont représentés sur la courbe qui suit.

Les trois courbes se situent l'une au-dessus de l'autre, les valeurs de r pour une même température varient dans le même sens que la quantité d'oxyde. Pour des températures supérieures à celles des minima, les trois courbes tendent à se confondre.

En résumé l'influence de la quantité d'oxyde se traduit par une attaque plus facile de l'oxyde lorsque cette quantité d'oxyde croît et par l'élévation de la température θ_m correspondant au minimum ; pour des



températures supérieures à θ_m l'influence du poids d'oxyde est beaucoup moins nette, nous retrouvons alors les résultats du nickel.

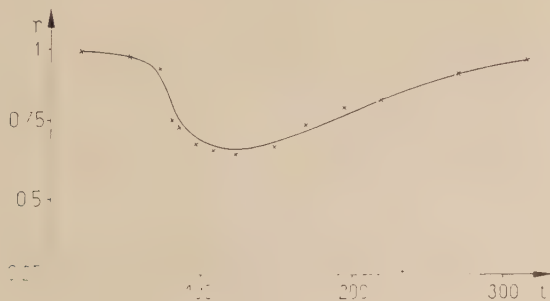
L'attaque des oxydes Ag_2O , ZnO , SnO donne lieu à des observations analogues à celles qui viennent d'être décrites pour CuO , Cu_2O et PbO .

OXYDE D'ARGENT Ag_2O . — *Préparation.* — Une solution diluée de soude est ajoutée à une solution concentrée de nitrate d'argent cristallisé pur Prolabo, le précipité obtenu est décanté et séché à 90° dans un courant d'air exempt de CO_2 ⁽¹⁷⁾.

Résultats. — Ces résultats ont été obtenus à partir de prises de 0,700 g de Ag_2O environ.

OXYDE DE ZINC ZnO . — *Origine.* — Oxyde de zinc RP Prolabo.

Résultats. — Une partie de l'eau dégagée est retenue par le produit de réaction (prises d'oxyde 0,270 g environ).

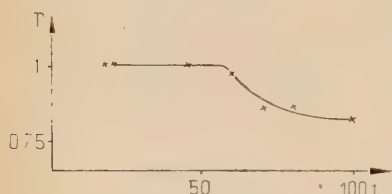


⁽¹⁷⁾ *Handbuch des Präparativen Anorganischen Chemie*, p. 771.

Dans le cas de l'oxyde de zinc également l'influence de la quantité de produit soumise à l'expérience se fait sentir : à 135° , avec une prise de $0,042\text{ g}$ r est de $0,39$, si cette prise est de $1,889\text{ g}$ r s'élève alors à $0,71$.

OXYDE D'ÉTAIN SnO . — *Préparation.* — Le chlorure d'étain stanneux RP Prolabo est dissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique concentré, cette solution est ensuite neutralisée par une solution de carbonate de soude (indicateur phénolphthaléine), l'hydrate blanc précipité, pour le transformer en oxyde il suffit de chauffer doucement à ébullition durant 3 heures le précipité et la liqueur surnageante, le précipité devenu noir est lavé à l'eau distillé et séché à 110° .

Résultats. — Pour des quantités d'oxyde de $0,450\text{ g}$ environ nous pouvons tracer la courbe $r = f(t)$ suivante :



Le chlorure formé SnCl_2 commence à se volatiliser à 100° , aussi les expériences n'ont pas été poursuivies au-delà de cette température.

Sb_2O_3 - Bi_2O_3 . — Il est à noter que Sb_2O_3 et Bi_2O_3 sont attaqués entièrement à température ordinaire avec formation des chlorures correspondants, mais ces chlorures étant très volatils il a été impossible d'opérer à des températures plus élevées.

C. Réactions dont l'avancement en fonction de la température présente un maximum suivi d'un minimum. — Les oxydes CdO et HgO sont étudiés dans ce paragraphe dans lequel nous avons également compris l'oxyde Fe_2O_3 .

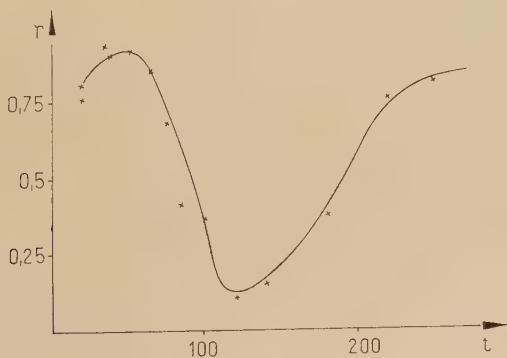
I. Oxyde de cadmium CdO . — *Préparation.* — Précipitation à l'ébullition d'une solution d'acétate de cadmium pur Prolabo par de la potasse ; l'hydroxyde est lavé plusieurs fois à l'eau chaude et séché à 400° dans un courant d'oxygène.

Analyse. — Le cadmium est dosé par électrolyse. Le produit obtenu dans la nacelle est dissous dans SO_4H_2 $1/9$, neutralisé à la soude (indicateur phénolphthaléine), un excès de soude est ajouté avant de complexer au cyanure de potassium (redissolution de l'oxyde précipité), l'électrolyse se fait ensuite sous 2 ampères.

RÉSULTATS

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
18	0,80	0,404	0,165	0,020
20	0,76	0,398	0,153	0,018
35	0,94	0,406	0,179	0,037
50	0,92	0,404	0,159	0,052
65	0,86	0,402	0,149	0,051
75	0,68	0,416	0,122	0,042
85	0,41	0,404	0,071	0,025
100	0,37	0,403	0,063	0,023
120	0,12	0,410	0,021	0,008
140	0,16	0,408	0,028	0,011
180	0,38	0,403	0,066	0,023
220	0,76	0,402	0,131	0,044
250	0,82	0,403	0,132	0,048

Une partie de l'eau formée est retenue lorsque la température d'expérience est inférieure à 65° ; nous en avons tenu compte pour calculer r . La courbe représentative de la fonction $r = f(t)$ présente cette fois-ci un nouvel aspect : son tracé présente un maximum et un minimum.

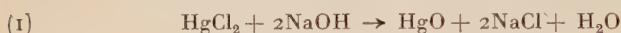


Comme dans le cas précédent, la quantité de CdO influe sur la valeur de r aux températures peu élevées, alors qu'aux températures plus élevées elle n'intervient plus : ainsi à 65° avec une prise de 0,0765 g de CdO r n'est plus que de 0,07 (à 65° $r = 0,86$ pour une prise de 0,402 g) alors qu'à 220° avec une prise de 0,076 g r est égal à 0,76 (à 220° $r = 0,76$ pour une prise de 0,402 g).

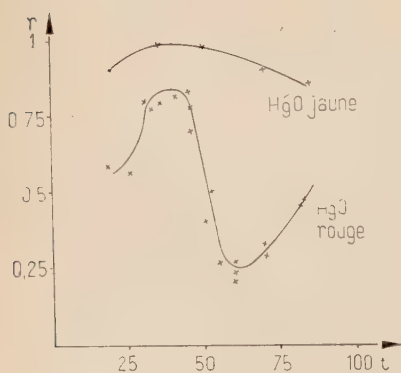
II. Oxyde mercurique HgO . — L'oxyde de mercure HgO se présente sous deux formes l'une rouge, l'autre jaune; cette couleur plus ou moins orangée étant due comme l'ont montré Ostwald ⁽¹⁸⁾ et Lévi ⁽¹⁹⁾ à une différence de grosseur de grains et non à l'existence de deux variétés allotropiques. HgO jaune dont les grains sont plus petits donnera naturellement pour r une valeur plus élevée que HgO rouge.

OXYDE ROUGE HgO . — *Origine.* — Oxyde mercurique rouge RP Prolabo.

Dosage. — Il est effectué d'après le dosage acidimétrique de Ruff et Müller ⁽²⁰⁾. Le produit est dissous dans l'acide chlorhydrique; la solution est ramenée à neutralité (indicateur rouge de méthyle) par la soude, elle contient alors un mélange de HgCl_2 et de NaCl ; le dosage peut être effectué, il repose sur les deux réactions suivantes :



Un excès de soude titrée est employé par la réaction (1) si bien que la réduction à chaud par de l'eau oxygénée à 3 p. 100 est effectuée en milieu alcalin, la réduction terminée il ne reste plus qu'à doser la soude en excès; la quantité de mercure se calcule alors facilement : un atome de mercure correspond à deux molécules de soude.



Résultats. — En opérant avec des échantillons de 0,600 g d'oxyde environ nos résultats sont les suivants (voir ci-contre).

Les expériences ne sont pas poursuivies au-delà de 90° car à cette température et pour la durée des expériences une partie de HgCl_2 formé commence à se volatiliser. Nous opérons donc toujours à température relativement basse; la valeur de r dépend de la quantité d'oxyde :

⁽¹⁸⁾ OSTWALD, Z. Phys. Chem., 1900, 34, 495.

⁽¹⁹⁾ LEVI, Gazz. Chim. ital., 1924, 54, 709.

⁽²⁰⁾ Handbuch der analytischen Chemie, partie III, 2, b, p. 382.

Durée	t°	r	Prise
6 heures	ordinaire	0,38	0,237
»	»	0,59	0,590
»	»	0,68	4,412

Comme toujours, l'expérience évolue avec le temps.

Durée	t°	r	Prise
6 heures	60	0,27	0,635
30 heures	60	0,45	0,633

OXYDE JAUNE HgO . — *Origine*. — Oxyde mercurique jaune RP Prolabo.

Résultats. — La courbe $r = f(t)$ est placée sur les mêmes axes que celle obtenue avec l'oxyde HgO rouge.

OXYDE FERRIQUE Fe_2O_3 . — *Origine*. — Oxyde ferrique anhydre pur Prolabo.

Résultats. — L'eau reste en grande partie fixée sur le chlorure qui à 100° commence déjà à se volatiliser.

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H_2O
19	0,76	0,199	0,205	0,003
20	0,75	0,200	0,204	0,002
32	0,91	0,203	0,250	0,004
50	1	0,195	0,255	0,012
95	1	0,208	0,264	0,016

r croît donc avec la température de 20 à 50° , pour cette raison nous avons joint cette étude avec celles relatives à HgO et CdO ; pour ces 3 oxydes la fonction $r = f(t)$ commence par croître au voisinage de la température ordinaire.

D. Expériences à basse température. — L'attaque par HCl gazeux des divers oxydes étudiés jusqu'ici s'effectue en 3 processus représentés par des courbes qui donnent la valeur de r en fonction de la tempéra-

ture. Deux de ces processus se traduisent par des courbes comportant soit un maximum suivi d'un minimum, soit seulement un minimum.

Si au lieu d'opérer uniquement à température ordinaire ou au-dessus les expériences sont effectuées à plus basse température, les deux types de courbes ne se différencient plus ; on observe en général un maximum suivi d'un minimum.

Pour opérer dans ces nouvelles conditions opératoires l'appareil est modifié. Le four est remplacé par un bac en plomb soigneusement calorifugé, le tube à réaction traverse le bac, l'étanchéité étant assurée par des joints d'amiante enduits de suif.

Avec ce dispositif la température peut être facilement maintenue à 0 et à -21° en remplissant le bac soit de glace et d'eau soit d'un mélange de 3 parties de glace et d'une partie de sel.

La glace carbonique permet d'obtenir des températures plus basses. Afin d'égaliser les températures à l'intérieur du tube à réaction, celui-ci est entouré d'aluminium en feuilles, en faisant varier le nombre de blocs de glace et leur disposition dans le bac, la température peut être abaissée jusqu'à -60° , elle demeure constante à $\pm 2^{\circ}5$ près pendant la durée, 6 heures de l'expérience.

Les oxydes CdO , HgO rouge, Fe_2O_3 ont été ainsi étudiés, dans chaque cas la valeur de r diminue lorsque la température s'abaisse.

Oxyde	t°	r	Prise
CdO	-21	0,11	0,393
	0	0,47	0,601
HgO rouge	-21	0,09	0,603
Fe_2O_3	-21	0,32	0,209

Les trois oxydes CuO , Cu_2O , PbO déjà considérés à la partie B du présent chapitre, ont été également examinés à basse température :

1) CuO

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H_2O
0	0,98	0,263	0,228	0,009
-21	0,57	0,248	0,104	0,019
$-36 \pm 2,5$	0,33	0,256	0,061	0,017

2) Cu_2O . — Bien que des expériences aient été faites jusqu'à -65° , r est toujours resté égal à 1.

3) PbO. a) PbO_α.

t°	r	Prise	$\Delta P'$	H ₂ O
0	0,93	0,696	0,159	0,054
— 21	0,88	0,702	0,153	0,052
— 37 ± 2,5	0,49	0,698	0,084	0,030

b) PbO_β. — Jusqu'à — 55° r reste égal à 1, il faut atteindre — 65° pour que l'attaque soit considérablement ralentie : à cette température en effet $r = 0,06$.

Pour 3 des 4 oxydes étudiés la valeur de la fonction $r = f(t)$ diminue donc lorsque la température devient suffisamment basse, il est permis de penser que ce fait est général et qu'il existe aussi pour Cu₂O une température inférieure à — 65° où la vitesse de réaction se ralentit. Toutes les courbes représentant la fonction $r = f(t)$ des oxydes attaqués notablement à température ordinaire, présenteraient alors le même tracé : un maximum suivi d'un minimum

Un problème se posait alors : pourquoi certains oxydes sont-ils attaqués beaucoup plus que d'autres à température ordinaire ?

Pour les oxydes divalents étudiés l'attaque à température ambiante est :

1° très faible pour CaO, MgO, MnO, NiO, CaO ;

2° notable pour CdO, HgO ;

3° totale pour CuO, SnO, PbO, ZnO.

Le comportement différent de ces oxydes est *a priori* assez surprenant car SnO par exemple n'est pas plus basique que CaO ou MgO.

Nous avons cherché une explication possible en comparant à la température ordinaire les valeurs des affinités des réactions du type :



L'affinité peut s'écrire d'une manière générale :

$$A = Rt (\text{Log } Kp - \sum \nu_i \text{Log } P_i)$$

avec :

$$\text{Log } Kp = \frac{Qp}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

où :

Qp représente la chaleur de réaction à pression constante,

ΔS , la variation d'entropie spécifique liée à la réaction à la température T ,

P_i la pression partielle des composés gazeux.

Or :

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_{MCl_2} + Q_{H_2O} - Q_{MO} - 2Q_{HCl} \\ S &= S_{MCl_2} + S_{H_2O} - S_{MO} - 2S_{HCl} \end{aligned}$$

avec :

Q_{MCl_2} représentant les chaleurs de formation des constituants à la température T,

S_{MCl_2} représentant l'entropie d'une mole de constituant à la température T.

A la température ordinaire $T = 298^\circ$ et pour une pression d'une atmosphère les conditions standards sont réalisées :

$$A = A^0 \quad Q_p = Q^0_p \quad \Delta S = \Delta S^0$$

d'où :

$$\begin{aligned} A^0 &= Q^0_{MCl_2} + Q^0_{H_2O} - Q^0_{MO} - 2Q^0_{HCl} + 298[S^0_{MCl_2} + S^0_{H_2O} - S^0_{MO} - 2S^0_{HCl}] \\ &\quad - R \cdot 298 \log P_{H_2O} + 2R \cdot 298 \log P_{HCl}. \end{aligned}$$

Groupons ensemble tous les termes qui restent les mêmes :

$$\begin{aligned} A^0 &= Q^0_{H_2O} - 2Q^0_{HCl} + 298[S^0_{H_2O} - 2S^0_{HCl}] - 298 \log P_{H_2O} + 2R \cdot 298 \log P_{HCl} \\ &\quad + Q^0_{MCl_2} - Q^0_{MO} + 298[S^0_{MCl_2} - S^0_{MO}]. \end{aligned}$$

Appelons B l'ensemble de ces termes identiques, nous avons :

$$A^0 = B + Q^0_{MCl_2} - Q^0_{MO} + 298 [S^0_{MCl_2} - S^0_{MO}].$$

Les valeurs des diverses constantes étant tirées du livre *Techniques de l'Ingénieur* le calcul donne pour les différents oxydes divalents étudiés, les valeurs suivantes de A^0 exprimées en kilocalories :

CaO	$A^0 = B + 46,36$
MgO	$A^0 = B + 14,02$
MnO	$A^0 = B + 27,35$
NiO	$A^0 = B + 21,98$
CoO	$A^0 = B + 25,05$
CuO	$A^0 = B + 20,08$
SnO	$A^0 = B + 19,91$
PbO α	$A^0 = B + 38,16$
ZnO	$A^0 = B + 20,82$
CdO	$A^0 = B + 36,67$
HgO	$A^0 = B + 38,48.$

Les comparaisons des valeurs trouvées pour A^0 ne conduit donc pas à une explication des différences de comportement des diverses catégories d'oxyde lors de l'attaque à température ordinaire par le gaz chlorhydrique.

CHAPITRE III

Stabilisation de chlorures instables.

Il nous a semblé intéressant d'examiner l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des oxydes qui donnent des chlorures instables tels que PbO_2 et Mn_2O_3 .

Les chlorures correspondants ont déjà été préparés mais par voie indirecte, c'est ainsi que Oechsel ⁽²¹⁾ a obtenu du PbCl_4 par action du chlorure d'acétyle sur PbO_2 et que Chrétien et Varga ⁽²²⁾ ont isolé MnCl_3 à l'état pur en dissolvant à -100° de l'acétate manganique dans l'acide chlorhydrique liquide et en distillant l'acide en excès.

Les expériences ont été effectuées à des températures inférieures ou égales à la température ambiante, l'appareil a donc été muni du bac réfrigérateur à la place du four. L'acide chlorhydrique en présence de PbO_2 ou de Mn_2O_3 est oxydé, du moins en partie et du chlore se dégage. Aussi à l'extrémité de l'appareil, le flacon à eau destiné à absorber le gaz chlorhydrique contient-il de l'iodure de potassium et un peu d'acide acétique, le chlore dégagé déplace l'iode de l'iodure et son dosage est alors possible par la méthode classique à l'hyposulfite ; l'expérience a montré qu'il était exact au 1/50 près par défaut, en prenant la précaution de graisser tous les rodages avec de la graisse silicone et d'isoler de l'air ambiant, par un flacon laveur à SO_4H_2 , le flacon contenant de l'iodure.

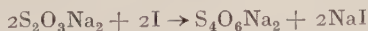
Par contre si l'on veut réaliser le dosage du chlore en cours d'expérience, par exemple en effectuant ce dosage toutes les 10 minutes la précision diminue ; en effet du fait de l'absorption de HCl le milieu est acide fort, après chaque dosage partiel le petit excès d'hyposulfite est transformé d'après :



et la réaction suivante intervient :



Une molécule-gramme d'hyposulfite correspond donc à 2 molécules-grammes d'iode, de plus un dépôt de soufre vient troubler la solution ; au contraire si le dosage s'effectue normalement d'après :



⁽²¹⁾ OECHEL, *Thèse Strasbourg*, 1938.

⁽²²⁾ CHRÉTIEN et VARGA, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 2385.

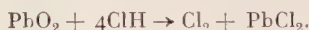
deux molécules-grammes d'hyposulfite correspondent à deux molécules-grammes d'iode.

Le dosage fait en cours d'expérience sera donc par défaut, effectivement sa précision est d'environ 10 p. 100.

A. Bioxyde de plomb — *Origine.* — Dioxyde de plomb « Merck » pour analyse.

Résultats. — Les expériences ont toujours une durée de 6 heures, il est nécessaire d'utiliser une nacelle en silice, celle de platine étant attaquée.

A température ordinaire l'attaque du PbO_2 est très rapide, dès le passage du gaz chlorhydrique du chlore se dégage, le contenu de la nacelle devient blanc ; le PbO_2 est entièrement transformé en PbCl_2 d'après la réaction :



Il en est de même à 0°.

A — 21°, après le passage du gaz chlorhydrique et après le balayage à l'azote à la même température, le contenu de la nacelle est vert-jaune, du chlore s'est d'ailleurs dégagé durant toute la durée de l'expérience, si on revient à la température ordinaire en maintenant le courant d'azote, du chlore continue de se dégager et le PbO_2 puce est entièrement transformé en PbCl_2 blanc.

Ce produit jaune-vert recueilli à — 21° et traité à froid par SO_4H_2 donne de petites gouttelettes huileuses jaunes de PbCl_4 (caractérisées par la coloration rouge avec le benzène).

A froid, une partie de l'oxyde réagit suivant :



l'autre partie donnant le tétrachlorure :



et ultérieurement il y a décomposition du PbCl_4 . La quantité de chlore qui se dégage lors du réchauffage est proportionnelle à la quantité de PbCl_4 se trouvant dans la nacelle après le passage du gaz chlorhydrique, la quantité totale de chlore dégagé durant l'attaque et le réchauffage, est proportionnelle au poids de bioxyde attaqué, puisque revenu à la température ordinaire tout le PbO_2 est transformé en PbCl_2 . Le rapport de ces deux quantités de chlore donnera donc le rapport de la quantité de PbO_2 se retrouvant sous forme de PbCl_4 avant le réchauffage à température ordinaire, il est d'environ : 0,3.

TABLEAU DONNANT LES DÉTAILS D'UNE EXPÉRIENCE A — 21°.

1°	P. 100 PbO ₂ attaqué	Prise	Cl ₂ dégagé durant la réaction	Cl ₂ dégagé après la réaction	P. 100 PbCl ₄ présent en fin de réaction
— 21	100	0,740	0,145	0,070	33

A — 37° ± 2° il n'y a plus que 55 p. 100 du PbO₂ attaqué.

Stabilisation du chlorure formé. — Oechslel⁽²¹⁾ avait obtenu du PbCl₄ à partir d'une suspension de PbO₂ dans du chloroforme dans laquelle il faisait tomber goutte à goutte du chlorure d'acétyle, il avait réussi à engager le chlorure dans une combinaison stable en mettant en solution dans le chloroforme du chlorhydrate de pyridine, le PbCl₄ étant bloqué sous forme de chloroplombate de pyridine PbCl₆H₂(C₅H₅N)₂.

Pour tenter de stabiliser PbCl₄ directement en phase solide nous avons fait appel aux composés du type PbCl₄ · 2ClM où M représente un métal alcalin.

Les conditions opératoires sont celles décrites au chapitre I, partie B; le mélange intime PbO₂ — ClM est introduit dans l'appareil à la place de l'oxyde pur.

Pour connaître le pourcentage de PbO₂ qui reste en fin d'expérience sous forme de PbCl₄ · 2ClM il faut considérer :

— 1° ΔP' : augmentation de poids mesurée.

— 2° ΔP : augmentation de poids qu'aurait subie la nacelle si la transformation en PbCl₄ avait été complète.

— 3° ΔP'' : augmentation de poids, calculée elle aussi en supposant que la transformation de PbO₂ en PbCl₂ est totale.

Le pourcentage a de PbO₂ restant sous forme de PbCl₄ est donné par :

$$a = \frac{\Delta P' - \Delta P''}{\Delta P - \Delta P''} \times 100.$$

Influence du composé alcalin. — Nous avons mélangé dans le rapport stœchiométrique PbO₂, 2ClM l'oxyde et les chlorures alcalins : ClNa, ClK, ClNH₄. Les résultats des expériences faites à température ordinaire figurent dans le tableau :

Chlorure	a	Prise de PbO_2	Prise de ClM	$\Delta P'$	H_2O
ClNa	0	0,785	0,385	0,127	0,119
ClK	4,4	0,767	0,481	0,135	0,116
ClNH_4	16,5	0,704	0,316	0,149	0,108

Le produit obtenu avec ClK est ocre pâle, avec ClNH_4 jaune ; les couleurs traduisant la formation des sels doubles attendus qui est nettement plus importante avec ClNH_4 ; dans la suite les mélanges seront en conséquence préparés avec ce chlorure.

Influence de la quantité de chlorure alcalin. — Ici aussi les expériences sont faites à la température ordinaire ;

Mélange	a	Prise de PbO_2	$\Delta P'$	H_2O
PbO_2 , 2ClNH_4	16,5	0,704	0,149	0,108
PbO_2 , 4ClNH_4	41,7	0,730	0,2105	0,112
PbO_2 , 8ClNH_4	43,8	0,737	0,216	0,113

La formation du composé Cl_4Pb , 2ClNH_4 a plus de chance de se produire si le chlorure d'ammonium est en excès, c'est bien ce que l'on observe.

Influence de la température. — Pour toutes ces expériences le mélange utilisé a la composition $\text{PbO}_2 - 2\text{ClNH}_4$.

t°	a	Prise de PbO_2	$\Delta P'$	H_2O	Cl_2 dégagé durant la réaction	Cl_2 dégagé après la réaction
— 21	7,9	0,702	0,1315	0,108	0,135	0,052
0	16,8	0,708	0,152	0,109	pas dosé	0,000
20	16,5	0,704	0,149	1,108	0,171	0,000
48	3,8	0,704	0,123	0,108	0,197	0,000

C'est à 0 et à 20° que la stabilisation du PbCl_4 est la meilleure. A — 21° il semble que le sel complexe ne se forme pas rapidement, pour cette seule température en effet il y a lors du réchauffage départ de chlore, donc à — 21° même, le PbCl_4 n'est pas encore stabilisé.

Deux effets s'observent :

- 1° La formation du PbCl_4 favorisée par une basse température ;
- 2° La formation du complexe $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{ClNH}_4$ favorisée au contraire par l'élévation de la température.

L'existence d'une zone de température où le pourcentage de PbCl_4 finalement stabilisé est maximum pourrait résulter de ces deux effets contraires.

Examen des diagrammes X. — Pour confirmer la stabilisation de PbCl_4 sous forme du composé $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_2$, le chloroplombate d'ammonium a été préparé par la méthode de Seyewetz et Travitz⁽²³⁾ : une suspension de chlorure de plomb divalent dans l'acide chlorhydrique est traitée par du persulfate d'ammonium, en opérant à froid ($t < 30^\circ$), le chlorure de plomb est entièrement transformé en chloroplombate dont le spectre de rayons X est bien celui du mélange $\text{PbO}_2 \cdot \text{ClNH}_4$ soumis à l'action du gaz chlorhydrique à la température ordinaire.

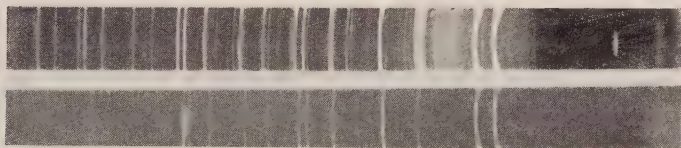


Fig. 6. — a. Diagramme du mélange $\text{PbO}_2 \cdot 4\text{ClNH}_4$ soumis à HCl à 20° .
b. Diagramme du chloroplombate de plomb.

Essai avec le chlorhydrate de pyridine. — Du chlorhydrate de pyridine préparé d'après la méthode d'Oechsel⁽²¹⁾ a été mélangé à PbO_2 . Du fait de la grande hygroscopicité de ClH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ les résultats ne sont pas précis : de l'humidité s'absorbe lors du mélange, mais la couleur jaune citron du produit obtenu à 0° et à 20° indique bien qu'une partie du PbCl_4 est stabilisée.

B. Oxyde de manganèse trivalent. — *Préparation.* — L'hydroxyde trivalent $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnO}(\text{OH})$ est tout d'abord préparé d'après la méthode de Marti⁽²⁴⁾ : il est précipité d'une solution étendue de sulfate manganeux et d'eau oxygénée par une solution 0,2 M d'ammoniaque,

⁽²³⁾ SEYEWETZ et TRAVITZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1903 [3], 29, 455.

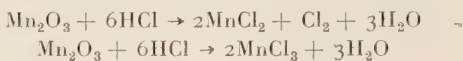
⁽²⁴⁾ *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, p. 1088.

lavé à l'eau chaude, séché à 100° sous vide en présence de P_2O_5 , cet hydroxyde déshydraté sous vide à 250° conduit à l'oxyde Mn_2O_3 .

Analyse. — Mn_2O_3 est dosé par l'intermédiaire de son oxygène actif. Il est dissous dans un excès connu de $C_2O_4H_2$ titré, l'excès de $C_2O_4H_2$ est dosé en retour par une solution de MnO_4K titrée.

Résultats. — Dans le cas du manganèse, une complication apparaît due au fait que tout le Mn_2O_3 n'est pas attaqué et qu'une grande partie de l'eau produite reste fixée sur le produit, de plus lorsque l'on opère à température suffisamment basse, tout le trichlorure formé n'est pas décomposé après retour à la température ordinaire.

Les réactions s'écrivent :



les données expérimentales sont les suivantes :

- 1° $\Delta P'$ augmentation de poids de la nacelle,
- 2° poids d'eau dégagée,
- 3° poids de chlore libéré (dosé comme dans le cas de PbO_2).

La somme de ces trois poids représente la quantité de gaz chlorhydrique qui a agi sur l'oxyde Mn_2O_3 , il est facile alors de calculer la quantité de Mn_2O_3 attaqué. Connaissant le pourcentage de Mn_2O_3 attaqué, on en déduit immédiatement la quantité de chlore qui aurait dû se dégager s'il y avait eu uniquement formation de $MnCl_2$; or le chlore réellement dégagé a été dosé, la différence entre la quantité de chlore calculée et la quantité de chlore dosée correspond au $MnCl_3$ restant en fin d'expérience, l'évaluation de ce $MnCl_3$ est alors facile.

Remarque. — La faible quantité de $MnCl_3$ obtenue est évaluée par différence entre deux dosages de chlore, l'erreur relative sur la teneur en $MnCl_3$ sera donc assez importante, il faut considérer ces résultats simplement comme des ordres de grandeur.

t°	P. 100 Mn_2O attaqué	P. 100 $MnCl_3$ restant	Prise	$\Delta P'$	H_2O	Cl_2 dégagé durant la réaction	Cl_2 dégagé après la réaction
20	98	0	0,339	0,297	0,015	0,147	0
— 21	91	19	0,341	0,313	0,010	0,103	0,006
— 40	69	18	0,349	0,238	0,016	0,047	0,034
— 60	32	13	0,356	0,123	0,008	0,002	0,028

Le produit obtenu après une expérience à basse température est de couleur brune, il devient plus clair avec le temps et libère peu à peu du chlore, le MnCl_3 se décompose donc.

Ce produit traité par l'alcool absolu a été caractérisé par une coloration rouge brique instable.

Avec l'éther la coloration est violette, instable elle aussi ; cette solution libère I_2 de IK et est décolorée par Zn.

Stabilisation du chlorure formé. — Un moyen de stabiliser le chlorure MnCl_3 est de l'engager dans une combinaison type $\text{Cl}_3\text{Mn} \cdot 2\text{ClM}$ où ClM représente un chlorure alcalin.

Nous avons donc réalisé les mélanges de composition stœchiométrique Mn_2O_3 , 4ClNH_4 et Mn_2O_3 , 4ClK et opéré à température ordinaire.

Avec ClNH_4 le produit obtenu est brunâtre mais se décolore avec le temps ; avec ClK il est rouge brun et cette couleur persiste. Les résultats confirment d'ailleurs qu'une partie du MnCl_3 est bien stabilisée.

ClM	P. 100 Mn_2O_3 attaqué	P. 100 MnCl_3 restant	Prise	$\Delta P'$	H_2O	Cl_2 dégagé durant la réaction	Cl_2 dégagé après la réaction
ClNH_4	93	4	0,300	0,259	0,011	0,119	0
ClK	88	13	0,302	0,241	0,025	0,102	0

Le mélange Mn_2O_3 -chlorhydrate de pyridine a été soumis à l'action du gaz chlorhydrique, un produit vert noir a été obtenu mais l'hygroscopicité du $\text{ClHC}_5\text{H}_5\text{N}$ empêche de donner un résultat quantitatif.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur certains oxydes métalliques qui faisait l'objet de notre travail peut s'effectuer dans nos conditions opératoires (température et durée de l'expérience imposées) suivant 2 processus.

— 1° Si les oxydes sont peu attaqués à la température ordinaire le degré d'avancement de la réaction augmente régulièrement avec la température, c'est le cas de MgO , CaO , NiO , CoO , MnO , Cr_2O_3 pour lesquels la courbe $r = f(t)$ ne présente aucune particularité.

— 2° Si les oxydes sont attaqués notablement à la température ordinaire, les variations du degré d'avancement de la réaction changent de sens en fonction de la température et la courbe $r = f(t)$ présente un maximum suivi d'un minimum ; il en est ainsi pour CaO et HgO et à

condition d'opérer à température suffisamment basse il en est de même généralement pour CuO , Cu_2O , PbO , Ag_2O , ZnO , SnO .

Pour un oxyde donné et bien défini au point de vue variété allotropique et grosseur de grain, deux facteurs interviennent principalement lors de l'attaque par le gaz chlorhydrique.

— 1° La température : la vitesse de réaction croissant d'une manière générale avec la température.

— 2° La vapeur d'eau produite au cours de la réaction et qui en favorise le déroulement si elle n'est pas éliminée trop rapidement du fait de la température. Lorsque l'oxyde est attaqué notablement au voisinage de la température ordinaire il existe alors une température dépendant d'ailleurs de la quantité d'oxyde mise en jeu où la durée de contact vapeur-eau-oxyde, devenant trop brève, la vitesse de réaction se ralentit considérablement et ne recommence à croître que sous l'influence de la seule température.

Ainsi se trouve expliqué pour nos conditions opératoires le ralentissement de la réaction dans une zone intermédiaire de température ; ralentissement que l'on aurait pu attribuer à la formation d'un composé intermédiaire, oxychlorure par exemple, mais l'examen aux rayons X montre que dans tous les cas la phase solide est constituée par un mélange oxyde-chlorure.

Par ailleurs conformément aux prévisions thermochimiques la forme physique du produit intervient lors de la réaction : l'attaque par le gaz chlorhydrique se trouve favorisée par la finesse du grain (NiO , HgO) ; l'avancement de la réaction s'élève lorsque le gaz HCl agit sur la variété allotropique instable à la température d'expérience (PbO).

Enfin l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les oxydes PbO_2 , Mn_2O_3 constitue un mode de formation des chlorures PbCl_4 , MnCl_3 instables à la température ordinaire ; ils ont été stabilisés sous la forme de sels doubles antérieurement décrits.

PRÉPARATION ET POLYCONDENSATION
D'AMINO ACIDES
ANALOGUES A DES DIPEPTIDES
OBTENUS A PARTIR
D'ACIDE AMINO-11 UNDÉCANOÏQUE
ET DE GLYCINE OU SARCOSINE (*)

Par M. GUINOT

INTRODUCTION

Avant-propos. — Parmi les polyamides couramment utilisés dans l'industrie textile, c'est le Rilsan (polyundécanamide ou polyamide-11) qui présente le point de fusion le moins élevé : 185°, alors que le Perlon (polycaprolactame ou polyamide-6) et le Nylon classique (polyhexaméthylène adipamide ou polyamide-66) fondent respectivement à 205° et 265°.

Pour des raisons techniques diverses, il serait souhaitable de relever le point de fusion du Rilsan, grâce, par exemple, à une modification de sa structure, de manière à ce que ce point de fusion atteigne au moins 200°.

Or, le point de fusion, ainsi qu'un certain nombre d'autres propriétés physiques et mécaniques, est en relation directe avec la cohésion moléculaire, cohésion qui, dans les polyamides, est principalement assurée par les liaisons hydrogène s'établissant latéralement entre les groupes CO et NH des fonctions amides ⁽¹⁾.

Moins le nombre de liaisons latérales par unité de longueur de chaîne est important, moins la cohésion est grande, et moins le point de fusion

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

(1) G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 853-865.

est élevé. En diminuant la possibilité de liaisons latérales, par exemple par méthylation des atomes d'azote des fonctions amides, on abaisse le point de fusion des polyamides. Le tableau ci-dessous montre la variation du point de fusion d'un polyundécanamide partiellement méthylé en fonction du taux de méthylation ⁽²⁾.

Taux de méthylation	Température de fusion
0	186°
25	160°
50	104°
75	66°
100	60°

Le point de fusion ne dépend pas seulement du nombre des fonctions amides pour une longueur donnée de chaîne ; il dépend également de leur disposition le long de de cette chaîne.

C'est ainsi, que les polyamides $1/n$:

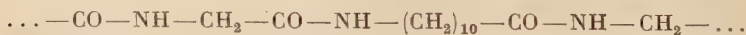


ont un point de fusion anormalement élevé :

Polyamide	Fusion
1/6	316°
1/10	267°
1/12	251°
1/13	239°

Cette propriété est due à la fois au grand nombre de fonctions amide dans la chaîne et à leur groupement deux par deux au long de celle-ci.

Par analogie, il est permis de penser que l'introduction d'un groupe amino acétique entre chaque chaînon du polyundécanamide conduira à un Rilsan modifié de point de fusion très élevé. Dans le « polyglycyl undécanamide » ainsi envisagé et dont la structure sera la suivante :



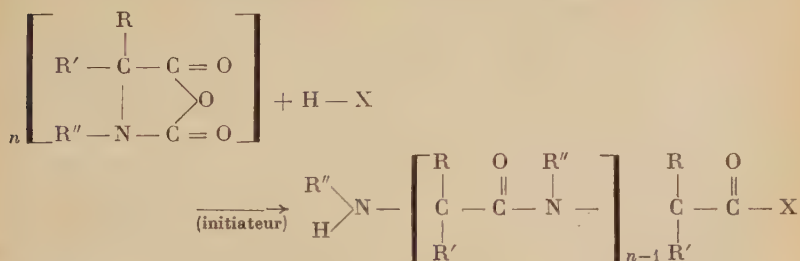
le nombre de groupes amides pour une même longueur de chaîne est beaucoup plus grand que dans le polyundécanamide, et, de plus, ces

⁽²⁾ G. CHAMPETIER et R. AELION, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **16**, 683.

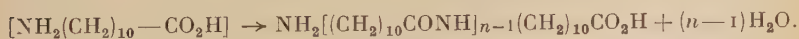
fonctions amides sont groupées par deux comme dans les polyamides I/n.

C'est la préparation de ces copolyamides alternés d'acide amino-11 undécanoïque et de glycine qui va faire l'objet de l'étude qui va suivre. Nous serons amenés à examiner, à titre de comparaison, les copolyamides dérivant de l'acide amino-11 undécanoïque et de la sarcosine.

Choix de la méthode de copolycondensation. — La préparation de ces copolycondensats pose de sérieux problèmes d'ordre purement chimique. La polycondensation par simple chauffage des amino acides n'est possible, en effet, que si la chaîne carbonée séparant la fonction acide de la fonction amine comporte un nombre de carbones supérieur à 5. Pour les acides α -aminés, la préparation d'un polyamide exige l'emploi de méthodes très particulières, dont la principale est la polycondensation par l'intermédiaire de l'oxazolidine dione-2-5, ou anhydride du N-carboxy α -amino acide correspondant. En solution, par action d'initiateurs convenables, ou encore par simple chauffage à l'état solide, ces anhydrides se décomposent en donnant de l'anhydride carbonique et de longues chaînes polypeptidiques suivant la réaction :



L'initiateur, est, soit un corps capable de fournir un atome hydrogène (amine, alcool, thiol), soit un corps capable d'attaquer l'anhydride pour en libérer l'acide amino qui pourra lui-même jouer le rôle d'initiateur (bases). L'étude de ces polycondensations a donné lieu, à partir de 1950, à de très nombreuses publications et toutes sortes de polypeptides ont pu ainsi être préparés (^{2 bis}). On devrait pouvoir obtenir un copolymère plus ou moins statistique en employant comme initiateur un corps capable de se polycondenser sous l'action de la chaleur, par exemple l'acide amino-11 undécanoïque qui conduit au polyundécanamide avec dégagement de 1 molécule d'eau par fonction amide formée :



(^{2 bis}) E. KATCHALSKI et M. SELA, *Advance in protein chemistry*, 1958, vol. **13**, 243-492.

C'est cette idée qui a conduit Katchalsky et ses collaborateurs ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ à tenter la polycondensation par chauffage, vers 200°, de cet amino acide et d'un certain nombre d'anhydrides de N-carboxy α -amino acides.

Nous avons repris rapidement ses essais avec de l'anhydride de N-carboxy glycine. La figure I-1 montre la variation de poids, au cours du

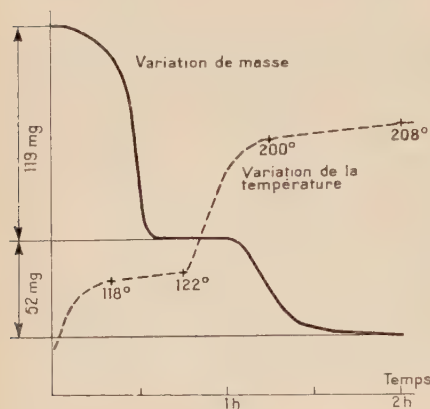


Fig. I-1.

chauffage à la thermobalance, d'un mélange équimoléculaire d'acide amino-11 undécanoïque et d'oxazolidine dione-2-5 préparée suivant la méthode de Leuchs et Bergmann ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. Nous avons également tracé en trait interrompu la courbe de variation de la température en fonction du temps. La première diminution de poids, qui se produit entre 100° et 120°, correspond à la polycondensation de l'oxazolidine avec perte du poids équivalent de CO_2 . La deuxième, qui a lieu vers 200°, correspond à la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque avec perte du poids équivalent d'eau. Nous avons fait varier la température de manière à bien mettre en évidence le fait que la perte de CO_2 et la perte d'eau correspondent chacune à un type donné de polycondensation.

Par conséquent l'obtention d'un véritable copolycondensat à partir d'oxazolidine dione et d'acide amino-11 undécanoïque est, *a priori*, liée à la possibilité de coupures des chaînes polyamidiques suivies de réarrangements conduisant à une répartition au hasard des deux sortes de chaînons à l'intérieur des chaînes.

Il faut observer ici que la substance obtenue, une fois la double polycondensation terminée, n'a l'aspect ni d'un mélange de polyglycine et de polyundécanamide, ni d'un copolycondensat ; c'est une substance brune infusible qui, à la sortie du four, a les propriétés et l'aspect d'un élastomère et qui durcit au refroidissement sans devenir cassante. Ceci confirme donc l'hypothèse des réarrangements dont nous parlions ci-dessus et montre qu'il se produit de plus, des réactions de

⁽³⁾ E. KATCHALSKI et J. BLUMENFELD, U. S. 2.578.428, 11 décembre 1951.

⁽⁴⁾ E. KATCHALSKI, M. SELA et R. SPANIER, Bull. Research Council Israël, 1945, 3, 446 ; C. A., 1955, 13.688 a.

⁽⁵⁾ LEUCHS, Berichte, 1906, 39, 857.

⁽⁶⁾ M. BERGMANN et L. ZERVAS, Berichte, 1932, 65 B, 1192-1206.

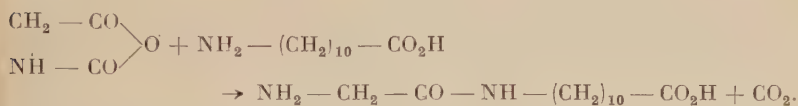
dégradation plus ou moins complexes, sans doute analogues à celles qui accompagnent la décomposition de la glycine au voisinage de son point de fusion :

Pour réaliser la copolycondensation ordonnée désirée il est donc indiqué de préparer au préalable le dimère :



que, par analogie avec les dipeptides, nous appellerons « acide glycylo-amino-11 undécanoïque ». Ce dimère sera ensuite polycondensé par une méthode convenable, de manière à éviter la coupure de la liaison amide préformée.

Nous avons d'abord cherché à réaliser la synthèse du dimère par condensation de l'anhydride sur l'acide amino-11 undécanoïque, dans un solvant commun à température élevée, en utilisant le processus d'initiation de la polycondensation des anhydrides de N-carboxy α -amino acides :



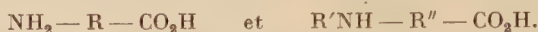
En fait, le dégagement de CO_2 n'a jamais été observé et l'analyse des produits de réaction ne confirme pas les résultats que nous attendions, soit parce que les réactions qui se sont produites sont celles de terminaison des chaînes de polyglycine signalées dans la littérature (7), soit parce que les acides aminés ne réagissent pas sur l'oxazolidine dione-2-5 comme les amines simples. Dans ce sens, les essais effectués avec l'acide paraminobenzoïque, parce qu'il représente une gamme bien plus étendue de solvants que l'acide amino-11 undécanoïque, sont assez significatifs : en effet, si des quantités équimoléculaires d'acide paraminobenzoïque et d'oxazolidine dione-2-5 sont mis en solution dans l'acétone, solvant commun des deux réactifs, la polyglycine se forme et précipite en 12 heures à température ordinaire, tandis que l'acide paraminobenzoïque reste en solution et peut être recueilli par évaporation de l'acétone.

Cette constatation nous a conduit à envisager la condensation de l'anhydride sur l'ester éthylique de l'acide amino-11 undécanoïque d'éthyle, mais cette voie a finalement été abandonnée car elle ne conduit pas à des produits purifiables ; les rendements restent faibles et, surtout, l'emploi de l'oxazolidine dione-2-5, réactif long à préparer et trop instable, présente finalement trop de désagréments.

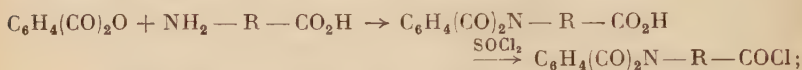
La méthode convenable pour obtenir le dimère est celle qui a été

(7) SLUTERMANN et LABRUYÈRE, *Recueil Trav. Chim.*, 1954, **73**, 347.

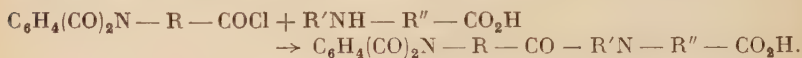
employée pour la première fois par Sheehan et Frank⁽⁸⁾ dans la préparation de di- et tripeptides. Antérieurement à cette étude, I. Sekiguchi l'avait déjà appliquée avec succès à des amino acides à courte chaîne carbonée⁽⁹⁾. Cette méthode comporte les opérations suivantes : désignons les deux acides aminés par :



La fonction amine qui devra rester libre lorsque le dimère sera terminé est d'abord bloquée par phtalylation. La fonction acide libre peut alors être transformée en chlorure d'acide :



ce chlorure d'acide peut réagir sur l'autre acide aminé suivant une méthode dérivant de celle de Schotten et Baumann :



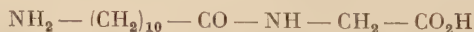
Il ne reste plus qu'à libérer la fonction amine par la méthode d'Ing et Manske⁽¹⁰⁾ : par action de l'hydrazine, le dérivé phtalylé est transformé en un complexe qui peut être décomposé par l'acide chlorhydrique dilué en chlorhydrate de l'acide aminé cherché.

Cette méthode, plus générale que la précédente, permet de combiner ensemble une grande variété d'acides aminés. En particulier, l'acide aminé $\text{NH}_2\text{RCO}_2\text{H}$ ne doit pas être obligatoirement un α -amino acide.

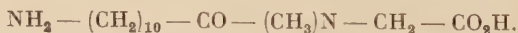
C'est pourquoi, au lieu de nous limiter à la préparation et à la polycondensation de :



nous pourrions étudier également son isomère :



ainsi que le corps qui dérive de ce dernier par substitution d'un groupe méthyle à l'hydrogène porté par l'azote de la fonction amide :



Dans une première partie nous examinerons les réactions de dimérisation, dans une seconde partie la libération de la fonction amine des

⁽⁸⁾ J. C. SHEEHAN et V. S. FRANK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1856.

⁽⁹⁾ Shunsuke MURAHASHI, Hikaru SEKIGUCHI et Heimei YUKI, *Comptes Rendus*, 1959, **248**, 1521-1523.

⁽¹⁰⁾ H. R. ING et R. H. F. MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.

acides phthalimidés après dimérisation ; enfin dans une troisième partie nous examinerons les possibilités de polycondensation et les propriétés des polycondensats obtenus.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES DIMÈRES PHTALYLÉS

Nous nous proposons de réaliser les synthèses des corps suivants :

- Acide phthalylglycylamino-11 undécanoïque,
- Phtalylamino-11 undécanoïlglycine,
- Phtalylamino-11 undécanoïlsarcosine.

Ces synthèses nécessitent la préparation de phthalylglycine d'acide phthalyl amino-11 undécanoïque et des chlorures d'acides correspondants.

Phtalimido acides.

Ces acides se préparent très simplement par fusion d'un mélange équimoléculaire d'anhydride phtalique et de l'acide aminé correspondant (11).

Acide phthalyl amino-11 undécanoïque $C_{19}H_{25}O_4N$. — **Mode opératoire.** — 160 g d'acide amino-11 undécanoïque et 118 g d'anhydride phtalique intimement mélangés sont chauffés progressivement au bain d'huile jusqu'à 160°-180° en 1/4 d'heure ; la température est maintenue pendant 1/2 heure. Après refroidissement et filtration, le produit de la réaction est recristallisé dans 500 cm³ d'acétate d'éthyle puis 500 cm³ d'alcool éthylique. Le rendement global est de 78 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 4,23. — Tr. : 4,20-4,29 (*).

L'acide phthalylamino-11 undécanoïque se présente sous la forme d'une poudre blanche fondant à 88°-89°, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions aqueuses des bases fortes. L'acétone et le chloroforme le dissolvent facilement. Il présente, à la température ordinaire, une solubilité moindre dans de nombreux solvants, par exemple

(11) J. H. BILLMAN et W. F. HARTING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1473.

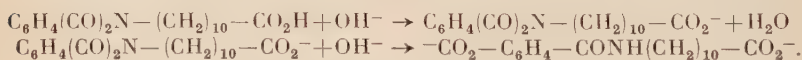
(*) Les analyses d'azote ont été effectuées au laboratoire selon la méthode de Kjeldahl.

l'éthanol, l'acétate d'éthyle, le benzène, le dioxanne, mais cette solubilité augmente considérablement avec la température ce qui permet de le recrystalliser aisément.

Phtalylglycine. — 37,5 g de glycine et 74 g d'anhydride phtalique intimement mélangés sont chauffés au bain d'huile progressivement. Le mélange fond vers 180°-190° puis un dégagement rapide de vapeur d'eau se produit et la masse se solidifie. On continue à chauffer lentement jusqu'à fusion et maintient la température pendant 1/2 heure environ. Le produit obtenu est recrystallisé dans 750 cm³ d'une solution aqueuse contenant 10 p. 100 d'alcool éthylique, puis séché à l'étuve à 100°. Il fond à 193°-195° (littérature : 191°-192°).

Propriété des phtalylamino acides vis-à-vis des bases. — Sous l'action des bases en solution aqueuse, le cycle phtalimide peut s'ouvrir pour donner le sel d'un acide phtalique mono-amidé⁽¹²⁾. Cette réaction s'ajoute à la neutralisation de la fonction acide située en bout de chaîne. Nous allons l'étudier en détail sur l'acide phtalylamino-11 undécanoïque.

Si de l'acide phtalylamino-11 undécanoïque est mis en suspension dans l'eau et neutralisé au moyen de potasse aqueuse (0,16 N), il se dissout peu à peu ; le pH reste fixé vers 8,5 tant que l'acide n'est pas passé entièrement en solution. On a simultanément les deux réactions de neutralisation de l'acide libre et d'ouverture de cycle :



Une molécule de phtalylamino-11 undécanoïque consomme deux molécules de base. Le diacide peut être précipité par addition d'un excès d'acide chlorhydrique à la solution. Le spectre infra-rouge de ce diacide présente la bande d'absorption intense caractéristique de la liaison NH d'une fonction amide substituée à 3,0 μ ainsi que les bandes amides I et II à 6,2 et 6,45 μ respectivement⁽¹³⁾ ; ces bandes sont naturellement absentes dans l'acide phtalylamino-11 undécanoïque (fig. I-2).

Il est possible de séparer les deux réactions de neutralisation et d'ouverture du cycle en opérant non plus dans l'eau, mais dans l'alcool.

Nous avons tracé la courbe de neutralisation de l'acide phtalylamino-11 undécanoïque en milieu alcoolique (fig. I-3). Elle montre l'existence d'un point équivalent très net. Au-delà de ce point équivalent le potentiel n'est pas stable. Après addition d'un excès de potasse

(12) REESE, *Ann.* 1881, **4**, 242.

(13) *Technique of Organic Chemistry*. Volume IX. Chemical Application of spectroscopy, W. Wert, éditeur, 517 et 521.

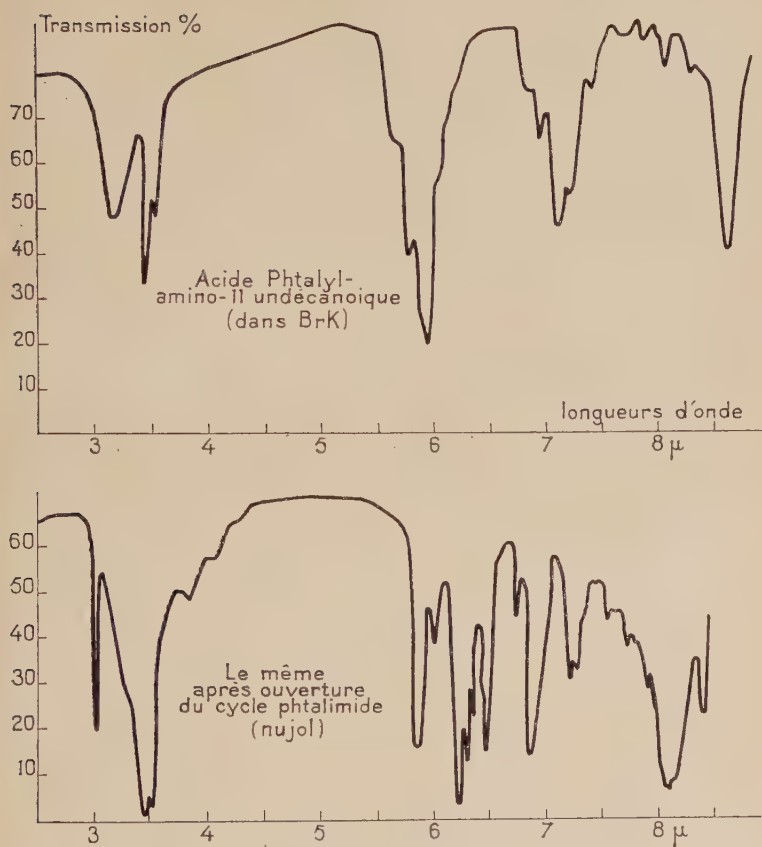


Fig. I-2.

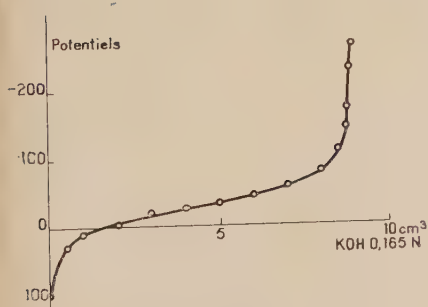


Fig. I-3.

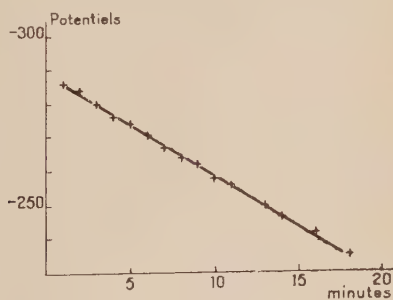
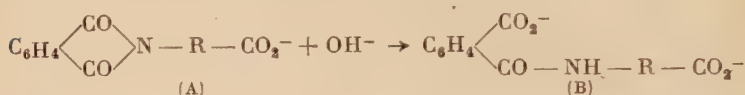


Fig. I-4.

il atteint très rapidement une valeur-limite puis diminue lentement. Après avoir tracé la courbe de la figure I-3, nous avons dépassé rapidement le point équivalent de 10 p. 100 et, en opérant à l'abri du CO_2 de l'air atmosphérique qui viendrait perturber les mesures, nous avons suivi l'évolution du potentiel en fonction du temps (fig. I-4). La variation est linéaire pendant les premières minutes. La pente de la partie linéaire est de + 3 mV/minute; on peut aisément rendre compte de cette variation.

Admettons que l'ouverture du cycle se fasse par l'intervention des ions OH^- présents dans la solution :



(A) étant en grand excès, on peut admettre que la vitesse de formation de (B) est proportionnelle à la quantité d'ions OH^- libres dans la solution :

$$\frac{d(\text{B})}{dt} = \frac{d(\text{OH}^-)}{dt} = k(\text{OH}^-)$$

d'où en intégrant :

$$k(t - t_0) = \log (\text{OH}^-).$$

Le potentiel d'une électrode de verre est relié à la quantité d'ions OH^- présents dans la solution par une relation de la forme :

$$E = a - b \log (\text{OH}^-)$$

où a et b sont des constantes ($b > 0$) ; on en déduit une relation linéaire entre E et $(t - t_0)$:

$$E = a + K(t - t_0)$$

où K est une constante positive.

Ces observations nous permettront de discuter des conditions de la méthode de Sheehan et Franck lors de son application aux amino acides envisagés plus haut. L'ouverture de cycle est en effet une réaction parasite de la dimérisation si celle-ci a lieu en milieu trop alcalin. Les composés ayant la structure ouverte :



ne sont plus capables de réagir avec l'hydrazine et, comme nous avons pu le vérifier, la réaction de libération de la fonction amine ne peut plus avoir lieu. La dimérisation devra donc être conduite de telle façon que l'ouverture du cycle phtalimide ne puisse se produire.

Méthodes de dosage alcalimétrique. — De ce qui précède, se déduisent deux méthodes de dosage que nous avons mises au point sur

l'acide phthalylamino-11 undécanoïque et qui seront applicables (sauf cas particulier dont nous reparlerons plus loin) aux autres phthalylamino acides.

1° **Dosage direct.** — Ce dosage s'effectue en milieu alcoolique ou hydroalcoolique en présence d'un indicateur comme la crésol sulfone phtaléine, qui vire à un pH assez faible pour que l'ouverture du cycle reste négligeable. Les phthaléines sont des acides non chargés, de même que les acides phtalylés ou les acides à cycle ouvert qui en dérivent ; la force relative des acides et de l'indicateur ne change donc pas si la constante diélectrique du milieu varie, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de préciser le rapport des quantités d'eau et d'alcool qui constitue le milieu solvant, rapport qui pourra être variable suivant les acides étudiés. En général, nous avons utilisé un mélange eau-alcool dans lequel le dérivé phtalylé restait soluble à la température ordinaire. Si le dosage est effectué sans précaution spéciale, le gaz carbonique de l'air vient perturber le virage de l'indicateur qui reste imprécis. Le gaz carbonique atmosphérique entre en effet en solution et consomme de la potasse pour son propre compte. Il y a donc lieu d'opérer sous atmosphère d'azote. Il est indiqué de faire un dosage à blanc pour tenir compte d'une faible quantité de gaz carbonique présente dans le solvant (alcool ou mélange d'alcool et d'eau).

EXEMPLE. — 701 mg d'acide phthalylamino-11 undécanoïque (de masse moléculaire 331) sont mis en solution dans 30 cm³ d'alcool et dosés par une solution aqueuse de potasse 0,149 N ; compte tenu de la correction de dosage à blanc, il faut 14,39 cm³ de potasse ce qui permet de connaître la masse moléculaire expérimentale : 327 (calculé 331) ; l'erreur est un peu supérieure à 1 p. 100.

2° **Dosage inverse.** — Une quantité exactement pesée d'acide aminé phtalylé, mise éventuellement en solution dans une petite quantité d'alcool éthylique, est traitée par un excès de potasse titrée ; quelques heures, à température ordinaire, suffisent en général pour que l'hydrolyse du cycle phthalimide soit complète. L'excès de potasse est alors dosé en retour par l'acide chlorhydrique titré, en présence de phénol phtaléine comme indicateur.

EXEMPLE. — 443,7 mg d'acide phthalylamino-11 undécanoïque sont traités par 20 cm³ de potasse 0,149 N pendant 24 heures. Le dosage en retour demande 1,87 cm³ d'acide chlorhydrique 0,148 N, ce qui donne une masse moléculaire de 329 (calculé 331).

Chlorures d'acides.

Nous avons utilisé la méthode générale de préparation qui consiste à faire réagir le chlorure de thionyle sur l'acide dont on veut préparer le chlorure :



Le mode opératoire est celui qui est indiqué par Vogel ⁽¹⁴⁾. L'appareil employé se compose d'un ballon de réaction de 500 cm³ muni d'une ampoule à introduction et d'un large tube de dégagement conduisant à la fois à un réfrigérant à reflux et à un réfrigérant descendant, prolongé par un ballon de réception. L'ensemble de l'appareil est relié à une trompe à eau par l'intermédiaire de robinets et d'un absorbeur à potasse. Le jeu des robinets permet d'effectuer la réaction au reflux puis de distiller le chlorure de thionyle en excès. Les dernières traces de chlorure de thionyle sont entraînées par 10 à 20 cm³ d'heptane anhydre.

Préparation du chlorure de phtalylglycyle. — On porte au voisinage de l'ébullition une suspension de 148 g de phtalylglycine dans 200 cm³ de chlorure de thionyle, l'appareil décrit ci-dessus fonctionnant au reflux.

Le chauffage est maintenu encore 30 minutes après la dissolution complète de la phtalylglycine. L'excès de chlorure de thionyle est alors distillé et les dernières traces sont entraînées par de l'heptane. Le chlorure de phtalylglycyle est immédiatement repris par 125 cm³ de benzène anhydre dans lequel il est soluble. On ajoute au mélange 300 cm³ d'heptane et on recristallise le chlorure de phtalylglycyle. Il se présente sous forme de petits cristaux incolores ou jaunes fondant à 86° (littérature 83°-85°). Le rendement de la préparation est de 95 p. 100.

Préparation du chlorure de phtalylamino-11 undécanoïle. — A 95 g d'acide phtalylamino-11 undécanoïque placés dans le ballon de réaction, on ajoute 50 cm³ de chlorure de thionyle. La dissolution a lieu rapidement et la réaction commence dès la température ordinaire. La température est élevée très progressivement jusqu'à 60° de façon que le dégagement gazeux se maintienne régulier. Une fois la réaction terminée, la température est maintenue environ pendant 1 heure ; le chlorure de thionyle en excès est ensuite distillé sous vide. Le chlorure de phtalylamino-11 undécanoïle brut obtenu est repris par 80 cm³ d'éther. Le mélange est additionné d'éther de pétrole et le chlorure d'acide est précipité par refroidissement à — 50°. Le chlorure recristallisé est séparé de la solution dans un entonnoir clos refroidi extérieurement.

C'est une poudre cristalline blanche ou jaune fondant à 36°-37°. Le rendement de l'opération est de 95 p. 100.

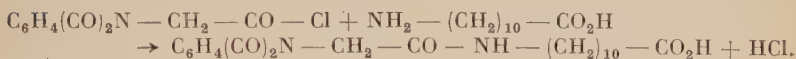
⁽¹⁴⁾ VOGEL, *Practical Organic Chemistry*, Third Edition, 367.

Propriétés. — Les chlorures d'acides que nous avons préparés sont insolubles dans l'eau. Ils sont décomposés lentement par l'air humide mais peuvent être conservés sous vide ou en atmosphère sèche. Ils sont insolubles dans les hydrocarbures, très solubles dans la plupart des autres solvants organiques ; leur dissolution dans le dioxanne par exemple se fait très rapidement avec absorption de chaleur.

Préparation de l'acide phtalylglycylamino-II undécanoïque



La réaction s'écrit :



Condensation en milieu aqueux. — Pour réaliser la réaction correspondante au cours de la synthèse de di- et tripeptides, Sheehan et Franck introduisaient dans la solution aqueuse de l'acino acide une solution de chlorure d'acide dans le dioxanne. Comme la réaction de condensation s'accompagne de la formation d'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'opérer en présence d'une substance capable de le consommer. Sheehan et Franck préconisent l'utilisation de la magnésie qui, mise en suspension dans la solution de l'acino acide, joue le rôle de tampon et fixe le $p\text{H}$ vers 10.

Toutefois, la magnésie ne convient pas dans le cas particulier de la condensation d'un chlorure d'acide sur l'acide amino-II undécanoïque. En effet, l'acide amino-II undécanoïque n'est soluble en milieu alcalin qu'à des $p\text{H}$ très élevés — environ 12,5 — et à la concentration maxima de $2,10^{-1}$ mole par litre ; il se trouve alors sous forme de sel.

La figure I-5 montre la courbe de précipitation de l'acide amino-II undécanoïque à partir de sa solution de sel de potassium, ainsi que la courbe de neutralisation d'une suspension aqueuse de magnésie. Le palier de neutralisation de la première courbe

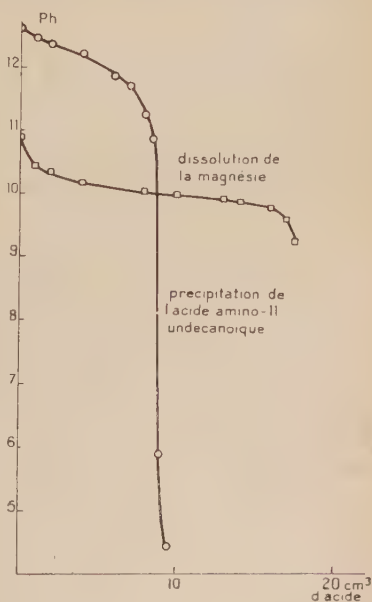
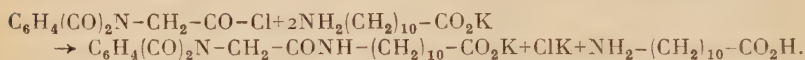


Fig. I-5.

se trouve au-dessus du palier de neutralisation de la seconde. Si l'on neutralise par de l'acide chlorhydrique une solution d'amino-11 undécanoate de potassium en présence de magnésie en suspension, c'est donc l'amino acide qui précipite d'abord en jouant lui-même le rôle de tampon.

Si l'on introduisait une molécule de chlorure d'acide dans la solution alcaline de l'amino acide sur lequel on désire le condenser, en présence d'un excès de magnésie, la réaction de condensation pourrait se faire jusqu'à disparition complète de l'acide amino-11 undécanoïque de la solution, c'est-à-dire lorsqu'une demi-molécule de chlorure d'acide aurait été consommée. La réaction de condensation sur l'amino-11 undécanoïque précipité serait ensuite très difficile et on aurait pratiquement hydrolyse complète du chlorure d'acide restant.

Une solution commode peut consister à utiliser 2 molécules d'amino acide par molécule de chlorure d'acide ; la réaction globale s'écrit :



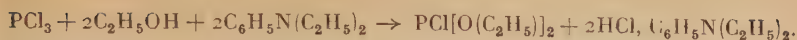
Par acidification de la suspension ainsi obtenue, il est possible de redissoudre l'acide amino-11 undécanoïque ; la solubilité de son chlorhydrate est en effet de l'ordre de 50 g par litre ; l'acide dimère reste insoluble puisque son azote bloqué ne lui donne plus aucune propriété basique.

Toutefois, comme la réaction doit se faire en milieu très alcalin, elle entraîne nécessairement la réaction d'hydrolyse de la fonction phtalimide dont nous avons déjà parlé.

Cette méthode conduit, finalement avec de mauvais rendements, à un acide impur que nous n'avons pas réussi à purifier. La température de fusion, après recristallisation dans l'acétate de butyle et l'alcool, varie de 136° à 146° suivant les échantillons. Nous verrons plus loin que l'acide phtalylglycylamino-11 undécanoïque fond à 166°.

Condensation en milieu anhydre. — Le solvant choisi est la diéthylaniline, un des rares solvants dans lequel l'acide amino-11 undécanoïque soit suffisamment soluble. Il est possible ainsi d'opérer en milieu totalement anhydre. La diéthylaniline joue en même temps le rôle de base et neutralise l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction de condensation. La préparation de chlorophosphinate de diéthyle est un exemple de l'utilisation d'une aniline substituée comme solvant basique au cours d'une réaction de condensation donnant naissance à de l'acide chlorhydrique ⁽¹⁵⁾ :

(15) I. WILDING, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2921.



L'acide est mis en solution dans une petite quantité d'acide acétique; l'addition de diéthylaniline en excès provoque sa précipitation à froid, mais il repasse facilement en solution si la suspension est chauffée vers 50°; le rôle de l'acide acétique est simplement de faciliter la dissolution. Nous avons vérifié que la diméthylaniline peut remplacer la diéthylaniline sans inconvénient.

Le chlorure en solution dans le dioxanne est introduit par portions dans le mélange homogène. Il peut être en léger excès, car au cours des opérations qui suivront, il se trouvera hydrolysé et pourra être éliminé par recristallisation dans l'alcool. La température est portée à 70° et maintenue à cette valeur pendant 1 heure. Au bout de ce temps le mélange, qui a tendance à se prendre en masse par refroidissement, est précipité dans l'eau et acidifié par un excès d'acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate d'aniline reste pour la plus grande part en solution, et seul l'acide phtalyl glycyllamino-11 undécanoïque précipite. L'acide brut obtenu avec un rendement de 90 p. 100 doit être recristallisé dans l'alcool car il entraîne un peu de base. Il fond alors à 166°. Le rendement global de la préparation est de 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,12. — Tr. : 7,15-7,31.

Masse moléculaire mesurée par alcalimétrie (dosage en retour), calc. : 388 tr. : 385.

Propriétés. — L'acide phtalyl glycyllamino-11 undécanoïque se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe insoluble dans l'eau et dans l'éthanol froid; sa solubilité dans l'éthanol chaud est de l'ordre de 5 p. 100. Comme l'acide phtalylamino-11 undécanoïque, il est soluble dans la plupart des solvants organiques si la température est assez élevée, mais sa solubilité est toujours plus faible que celle de l'acide phtalylamino-11 undécanoïque.

Il n'est pas possible de doser par la potasse en milieu hydroalcoolique le groupe acide libre. Ce groupe CO_2H est en effet situé au bout d'une longue chaîne carbonée et nous verrons que, dans ces conditions, il est plus faible qu'un groupe CO_2H situé au voisinage d'une fonction amide. De plus, il semble que le cycle phtalimide soit rendu plus sensible à l'hydrolyse alcaline par le groupe $-\text{CONH}-$ qui n'est séparé de lui que par un groupe CH_2 . Il en résulte que les régions de potentiels dans lesquelles se produisent les deux réactions, de neutralisation de la fonction acide et d'hydrolyse du cycle phtalimide, empiètent l'une sur l'autre.

Comme pour l'acide phtalylamino-11 undécanoïque, nous avons étudié la variation du potentiel en fonction du temps lorsque le point équivalent théorique se trouve légèrement dépassé. Le phénomène est trop rapide pour être étudié avec précision. La variation du potentiel

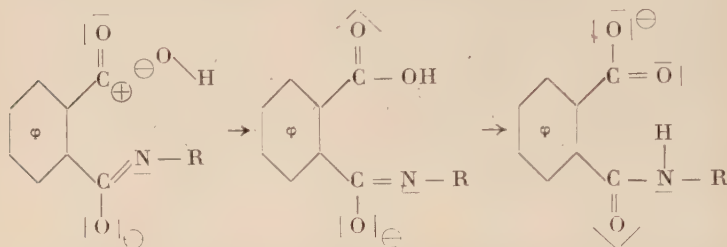
est en effet de l'ordre de 40 à 50 mV par minute. La vitesse de consommation de la base en excès est donc bien plus grande que dans le cas de l'acide phtallylamino-11 undécanoïque.

Ce résultat complémentaire nous conduit à tenter d'expliquer le mécanisme d'ouverture du cycle de la façon suivante ⁽¹⁶⁾ :

1° l'approche de l'ion OH⁻ au voisinage d'un des carboxyles du cycle phthalimide repousse vers l'autre carboxyle les électrons formant la liaison C-N qui va disparaître ;

2° l'ion OH⁻ se fixe sur le carbone rendu positif par ce déplacement d'électrons ;

3° la transformation se termine par une isomérisation avec retour à la forme amide et possibilité d'une liaison H interne :



Comme nous l'avons vu, la vitesse d'hydrolyse de l'acide phtalyglycylamino-11 undécanoïque est considérablement plus élevée que celle de l'acide phtalyl amino-11 undécanoïque.

Le premier stade du mécanisme suppose un déplacement d'électrons vers l'atome d'azote. La présence du groupe amide au voisinage du noyau phthalimide comme dans :



Il doit se traduire par un effet inductif facilitant ce déplacement.

Nous aurons plusieurs fois, au cours de cet exposé, l'occasion de remarquer l'effet du groupe CONH sur les fonctions placées à son voisinage immédiat.

Préparation de phtallylamino-11 undécanoïl glycine $C_{21}H_{28}O_5N_2$.

Condensation en milieu aqueux en présence de magnésie. — La dimérisation est obtenue de la façon suivante :

Dans une solution aqueuse de glycocollate de potassium maintenue à 5° et contenant en suspension un excès de magnésie, est introduite

⁽¹⁶⁾ MATHIEU, *Principes de synthèse organique*, Masson et Cie, éditeurs, 127, 153 et suiv., 168 et suiv.

goutte à goutte une solution de chlorure de phtalylamino-11 undécanoïlle dans le dioxanne. Il est souhaitable que le glycollate soit en léger excès ; aux concentrations employées, le chlorure d'acide précipite lorsque sa solution dans le dioxanne est versée dans l'eau ; cela ne présente pas d'autre inconvénient que de ralentir la réaction. Le temps de contact entre les réactifs joue un rôle important : nous avons vu que le noyau phtalylé peut s'ouvrir dès qu'un composé portant ce noyau est mis en suspension dans un milieu de pH alcalin, ce qui est le cas ici. Il est cependant nécessaire de laisser le chlorure d'acide, qui se trouve à l'état solide finement divisé, réagir avec les groupes aminés présents. Le temps de contact optimum est de 3 à 4 heures après la fin de l'addition du chlorure d'acide.

On obtient ainsi une solution plus ou moins gélifiée contenant en suspension la magnésie en excès. Après dilution on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour précipiter les acides organiques et dissoudre la magnésie à l'état de chlorure de magnésium. Le produit brut précipité est lavé soigneusement et séché.

Une recrystallisation dans l'acétate d'éthyle permet d'éliminer une fraction insoluble à chaud dont nous n'avons pas étudié la nature ; l'acide phtalylamino-11 undécanoïque éventuellement produit par hydrolyse du chlorure d'acide reste en solution à froid tandis que la phtalylamino-11 undécanoïlle glycine précipite. Rendement : 55 p. 100 environ. $F : 128^{\circ}$.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,21. — Tr. : 7,09-7,17.

Modification de cette méthode. — Cette méthode qui suit de très près celle de Sheehan et Franck a donné lieu à quelques aménagements :

a) pH DE LA RÉACTION. — A pH 10 peuvent se produire les deux réactions parasites d'hydrolyse du chlorure d'acide et d'ouverture du cycle phtalimide.

Si une suspension aqueuse de chlorure d'acide phtalylamino-11 undécanoïque est maintenue à pH 10 au moyen de potasse titrée, pour 1 molécule de chlorure, la consommation de potasse est de :

1	molécule au bout de	1,15 h
1,5	molécule	» 2,20 h
2	molécules	» 3,15 h.

Elle continue ensuite à croître d'une manière régulière. A pH 8,5 au contraire, la consommation de potasse n'est que de 1,2 molécule au bout de 3,15 h et elle semble atteindre alors une valeur-limite.

Une première modification consiste donc à remplacer le tampon magnésie qui donne un pH trop élevé ; le milieu réactionnel est coloré par un mélange à parties égales de bleu de bromothymol et de phénol sulfone phtaléine et nous y ajoutons, en même temps que le chlorure

d'acide et au fur et à mesure que la réaction s'avance, une solution aqueuse concentrée (environ 3 M) de carbonate de potassium, ainsi que le préconise I. Sekiguchi ⁽⁹⁾, de manière à maintenir le colorant à la teinte jaune-vert ; cette teinte correspond, en milieu aqueux, à pH 7.

b) MILIEU RÉACTIONNEL. — Dans le mode opératoire exposé plus haut, le glyocolle se trouve dilué dans une grande quantité d'eau et le chlorure d'acide est dispersé à l'état solide ; les conditions de réaction sont donc défavorables. Le tableau suivant donne une idée approximative des quantités d'eau et de dioxanne qui sont nécessaires pour dissoudre 1 g de glyocolle à température ordinaire.

Eau (en cm ³)	Dioxanne (en cm ³)	Solubilité (p. 100)	Composition du mélange	
			Eau (p. 100)	Dioxanne (p. 100)
3	0	33	100	0
6	2	12	75	25
8	4	8	67	33
12	8	5	60	40

A 50°, la solubilité est bien moindre. Nous avons donc été conduit à supprimer le refroidissement et même à chauffer légèrement au bain-marie de manière que la température se maintienne vers 30°-40°. La composition du mélange initial peut être, par exemple, de 60 cm³ d'eau et 25 cm³ de dioxanne pour 5 g de glyocolle ; le chlorure d'acide réagit alors dès son introduction. La glycine a tendance à précipiter au début de la réaction, mais elle finit par se dissoudre ensuite lorsque tout le chlorure a été entièrement ajouté et le mélange devient parfaitement homogène. A la fin de la réaction, le mélange est étendu d'eau et acidifié : le bicarbonate formé est neutralisé ainsi que l'excès de carbonate introduit, et le dérivé phtalylé précipite.

Dans ces conditions, la seule impureté pré-ente est l'acide phtalylamino-11 undécanoïque provenant de l'hydrolyse du chlorure. Il peut être séparé par lavage à l'acétone du précipité encore humide. Ce précipité séché sous vide à 60° a un point de fusion peu net vers 125° précédé d'une fusion à 110° et d'une solidification. Un lavage à l'éther et un séchage à 100° pendant 10 minutes portent le point de fusion à 132°-133°.

Mode opératoire. — 5 g de glyocolle sont mis en solution dans un mélange de 60 cm³ d'eau et 23 cm³ de dioxanne. A la solution placée dans un ballon de 250 cm³ muni de deux ampoules à introduction et

d'un système d'agitation, on ajoute 10 gouttes de bleu de bromothynol et 10 gouttes de phénol sulfone phtaléine (à 0,1 p. 100 dans l'alcool) et on introduit lentement la solution de 14 g de chlorure d'acide dans 15 cm³ de dioxanne (20 minutes environ) tout en maintenant la coloration verte du colorant par addition de solution aqueuse de CO₃K₂, environ 3 M; l'ampoule ayant contenu le chlorure est lavée par 5 cm³ de dioxanne. L'agitation est maintenue encore 20 minutes après la fin de l'addition.

La solution obtenue est filtrée sur un filtre en verre fritté n° 3, étendue à 600-700 cm³ dans un autre ballon et neutralisée par 30 cm³ d'acide chlorhydrique.

La phtalylamino-11 undécanoïlglycine se présente souvent sous forme d'un gel non filtrable. Il faut ajouter rapidement l'excès d'acide. Le précipité obtenu doit être lavé abondamment car il retient fortement le dioxanne. Moins on a employé de dioxanne au cours de la réaction, plus le lavage est aisé. Le précipité est ensuite traité comme vu ci-dessus.

Le rendement de l'opération est de 70 p. 100 environ.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,21. — Tr. : 7,15.

Le dosage de la phtalylamino-11 undécanoïlglycine peut se faire aussi bien par la méthode directe que par la méthode en retour.

Masse moléculaire : calc. : 388 ; tr. : dosage direct : 385 ; en retour : 386.

Propriétés. — La phtalylamino-11 undécanoïlglycine a les mêmes solvants que son isomère l'acide phtalylglycylamino-11 undécanoïque, mais elle est en général un peu plus soluble que ce dernier. Par exemple, dans l'alcool, sa solubilité dépasse 10 p. 100 à 70°. La phtalylamino-11 undécanoïlglycine présente la propriété de donner très facilement des gels. C'est ainsi que la solution alcoolique étendue d'eau se prend aussitôt en une masse translucide. Cette propriété est probablement liée au grand éloignement des fonctions phtalimide et peptide dû à la longue chaîne hydrocarbonée qui les sépare. La première a une efficacité plus marquée pour l'alcool et la deuxième pour l'eau. On conçoit que l'ensemble puisse former une sorte de réseau à larges mailles emprisonnant de grandes quantités d'eau.

Préparation de phtalylamino-11 undécanoïl sarcosine C₂₂H₃₀O₅N₂.

Le procédé de condensation peut être calqué sur celui qui a été employé avec le glyocolle. La grande solubilité de la sarcosine dans l'eau peut être mise à profit pour augmenter notablement, dans le mélange initial, le rapport des quantités de dioxanne et d'eau.

La réaction est faite de la même façon ; la température est de 20° à 30°. Il n'est pas nécessaire de refroidir le ballon de réaction lorsqu'on opère sur des quantités relativement faibles de réactifs comme nous l'avons fait. A la fin de l'opération le bicarbonate de potassium qui s'est formé, précipite quantitativement. Il peut être identifié par sa propriété de dégager du gaz carbonique en milieu acide et par sa masse moléculaire mesurée par acidimétrie.

Lors de la précipitation du dérivé phtalylé par l'acide chlorhydrique concentré, une fois la réaction terminée et le milieu étendu d'eau, nous avons pu faire les remarques suivantes : contrairement à ce qu'on pourrait penser, la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour précipiter entièrement le dérivé phtalylé ne correspond pas à la quantité calculée en supposant que ce dérivé phtalylé se trouve entièrement sous forme de son sel de potassium. C'est ainsi que pour précipiter $4,0 \cdot 10^{-2}$ molécule de phtalylamino-11 undécanoil sarcosine, il suffit de $2,6 \cdot 10^{-2}$ molécule d'acide chlorhydrique. De plus des quantités égales d'acide ne précipitent pas des quantités égales de dérivé phtalylé : dans l'exemple précédent une première fraction a été obtenue par addition de 1,1 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N. Sa masse après lavage et séchage est de 11,8 g. C'est de la phtalylamino-11 undécanoil sarcosine pure de point de fusion 98°-99°. Une deuxième fraction a précipité après l'addition supplémentaire de 1,1 cm³ d'acide chlorhydrique ; sa masse après lavage et séchage est de 3,7 g. Son point de fusion est 88°-89°. Il y a donc intérêt à précipiter le dérivé phtalylé par fractions, les dernières fractions rassemblant les impuretés.

Mode opératoire. — Une solution de 4,4 g de sarcosine dans un mélange de 8 cm³ de dioxanne et 10 cm³ d'eau est mise dans un ballon de 250 cm³ muni de deux ampoules à introduction ; l'une contient une solution aqueuse environ 3 M de carbonate de potassium, l'autre une solution de 14 g de chlorure de phtalylamino-11 undécanoïl dans 15 cm³ de dioxanne. Les deux réactifs sont introduits dans la solution de sarcosine colorée par un mélange de bleu de bromothymol et de phénol sulfone phtaléine de manière à maintenir l'indicateur à la teinte verte. Lorsque la réaction est terminée, le bicarbonate de sodium est filtré ; la solution étendue d'eau est acidifiée de manière à précipiter incomplètement le dérivé phtalylé comme nous l'avons vu plus haut. Ce dérivé est filtré et séché avec précaution, d'abord à température ordinaire, puis sous vide à 60°.

Le rendement est de 75 p. 100 environ.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,96. — Tr. : 7,02-7,02.

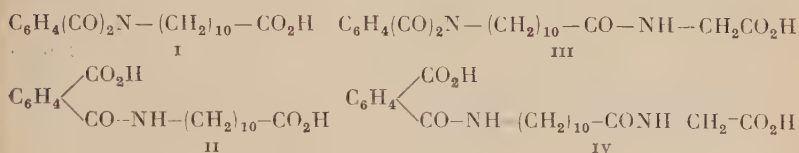
Masse moléculaire mesurée par acidimétrie : calc. : 402 dosage direct ; tr. : 400 ; en retour tr. : 398.

La phtalylamino-11 undécanoïl sarcosine a les mêmes solvants que

l'acide phtalylamino-11 undécanoïque mais sa solubilité est plus grande. Il est par exemple très difficile de la précipiter de ses solutions, par addition d'eau, ou de l'hydrocarbure, suivant les solvant considérés. En général on observe la séparation en deux couches liquides. La purification par recristallisation est donc impossible.

Remarques sur les forces respectives des fonctions acides.

Au cours de l'étude du dosage alcalimétrique des dérivés dont nous avons donné ci-dessus les procédés de préparation, nous avons été amené à tracer les courbes de neutralisation dans l'alcool à 95° des acides suivants :



Les résultats sont reproduits sur les figures I-6, I-7. Nous savons que le potentiel correspondant à la moitié de la neutralisation est caractéristique de la force de l'acide étudié. Comme deux des composés sont des diacides, nous avons noté les potentiels mesurés lorsque le quart, la moitié, les trois quarts des fonctions acides sont neutralisés sans distinguer la nature de ces fonctions.

Les courbes de neutralisation des deux diacides devraient comporter deux éléments bilogarithmiques raccordés par un point d'inflexion. En fait les deux acidités sont trop voisines pour être vraiment distinguées. Les quatre courbes comportent une partie à peu près linéaire qui s'étend depuis le début du deuxième quart jusqu'à la fin du troisième quart de la neutralisation ; ces points sont indiqués par les lettres A et B sur les figures ; les ordonnées des points A et B sont les potentiels de demi-palier des diacides. Pour les mono acides, le potentiel de demi-palier est la moyenne de ces deux ordonnées.

Ces potentiels ne sont bien entendu déterminés qu'à une constante près, constante qui dépend de l'appareillage utilisé pour faire les mesures. Nous avons employé un pH mètre Heito dont l'électrode de verre est étalonnée par rapport à une solution aqueuse tampon de pH 7. Plus le potentiel du demi-palier est élevé, plus l'acide est fort.

Pour III et IV, les points A (70 mV) et B (20 et 30 mV) correspondent à des potentiels supérieurs à 0 mV (demi-palier du mono acide 45 mV).

Pour I, les potentiels des points A et B (—8, —50 mV, moyenne —29 mV) sont inférieurs à 0 mV.

Pour II, le potentiel passe d'une valeur positive (30 mV) à une valeur négative (-45 mV).

Le phthalyl amino-11 undécanoïl sarcosine dont la courbe de neutralisation n'a pas été représentée est un acide de force sensiblement égale à celle de la phthalylamino-11 undécanoïl glycine. La substitution de

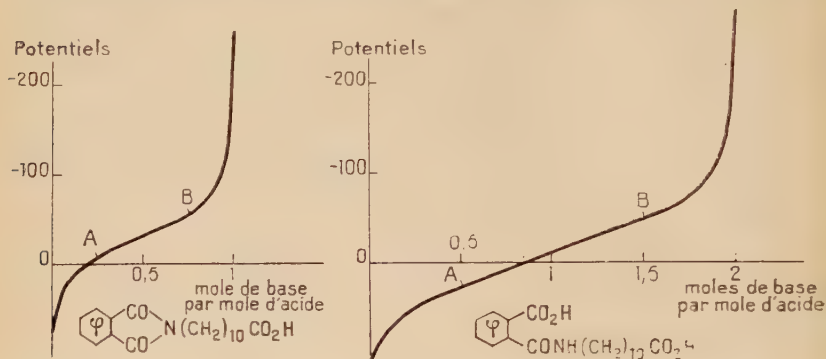


Fig. I-6.

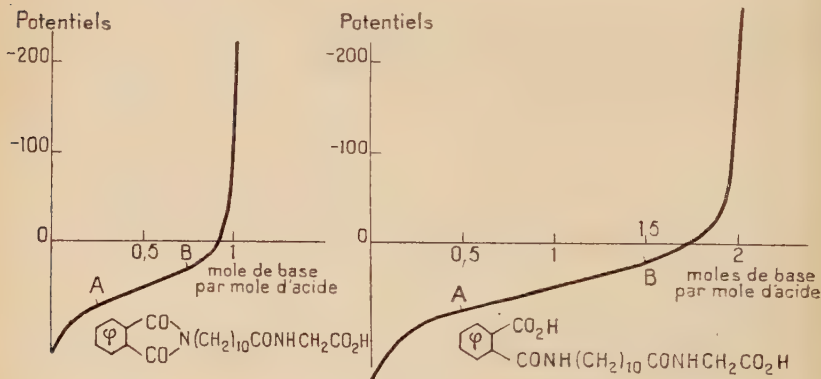
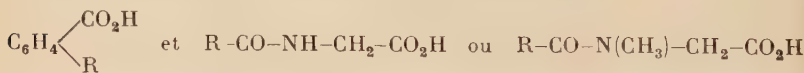


Fig. I-7.

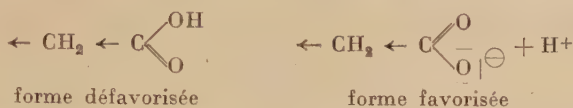
l'hydrogène fixé à l'azote de la fonction amide par un méthyle ne change pas la force du groupe CO_2H terminal.

Nous pouvons donc conclure que les fonctions acides :



sont de force égale, tandis que la fonction $\text{R}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$ est notablement plus faible.

L'acidité plus forte du groupe carboxylique apparu sur le noyau benzénique est due à l'influence $-I_s$ du noyau qui tend en effet à favoriser la formation de l'ion carboxylique aux dépens de la forme non ionisée (17) :



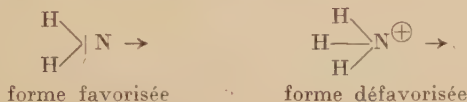
Le groupement $-\text{CONH}-$ exerce une influence identique sur les carboxyles placés en son voisinage, influence qui est à rapprocher de celle observée à propos de l'ouverture du cycle phthalimide. Nous avons vu en effet que le groupement $-\text{CONH}-$ de la chaîne latérale facilite le déplacement des électrons et permet une attaque beaucoup plus aisée du cycle par les éléments réactifs nucléophiles OH^- du milieu. L'effet $-I_s$ existe donc de part et d'autre du groupement $-\text{CONH}-$.

Examinons les conséquences de ces deux observations sur les deux isomères :

$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}_2\text{H}$.

1° Dans le premier, l'acidité du groupe CO_2H sera certainement plus faible que dans le second.

2° L'effet I_s doit agir aussi sur le groupement terminal aminé mais favorisant cette fois la forme non ionique suivant le schéma :



Par conséquent, le groupe NH_2 du premier isomère doit être plus basique que le second.

En définitive, le deuxième isomère doit avoir un caractère ionique beaucoup moins accentué que le premier. Cette différence se traduira par une conductivité beaucoup plus faible de ses solutions, ce que nous vérifierons dans la troisième partie. Si l'on admet que les forces de cohésion du cristal d'acide amino sont en partie dues à des interactions entre les extrémités ionisées des molécules, le point de fusion du premier isomère doit être plus élevé que celui du second. Nous aurons l'occasion de le constater plus loin.

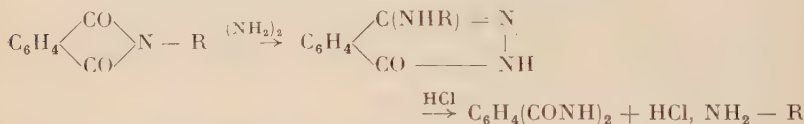
Enfin, nous verrons que les spectres infra-rouges des deux isomères à l'état cristallin présentent des différences notables dans l'intensité des bandes caractéristiques des groupes acide et aminé ce qui apporte une intéressante confirmation des observations que nous avons formulées plus haut.

(17) MATHIEU, *Principes de synthèse organique*, Masson et C^{ie}, éditeurs, 82.

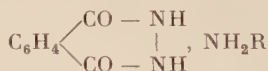
DEUXIÈME PARTIE

LIBÉRATION DE LA FONCTION AMINE
PAR L'HYDRAZINE

Par action de l'hydrazine sur une phthalimide on obtient un complexe d'addition d'où l'on peut facilement libérer l'amine. Selon Ing et Manske ⁽¹⁰⁾ qui ont proposé les premiers cette méthode en 1926, la formation et la décomposition du complexe s'écriraient :



Barber et Wragg ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ont supposé que le complexe est un véritable sel de phthalhydrazide ; ce dernier, étant un acide de force moyenne, salifie la base NH_2R ; la formule de ce complexe devient :



A l'appui de cette hypothèse, ces auteurs indiquent que la base organique peut être libérée non seulement par traitement acide, mais encore par dissociation thermique, extraction, ou déplacement par une base forte.

Sheehan et Franck qui ont utilisé ce procédé, au cours de leurs synthèses de peptides, ont constaté que c'était le traitement ménagé du complexe dans ClH dilué qui donnait le meilleur rendement. Ils ont ainsi préparé les peptides suivants : glycylglycine, glycylalanine, glycylcystéine, phénylalanylglycylglycine. Nous avons également employé ce procédé pour libérer la fonction amine des dérivés qui nous occupent.

Pour des raisons d'économie de matière première, nous avons été amené à étudier en premier lieu la réaction sur le phthalylamino-11 undécanoïque lui-même. Nous préciserons autant que possible la structure du complexe. Nous passerons ensuite à l'étude de la transformation des dérivés phthalylés dont nous avons vu la préparation en première partie.

⁽¹⁸⁾ H. J. BARBER et W. R. WRAGG, *Nature*, 1940, **158**, 514.

⁽¹⁹⁾ H. J. BARBER et W. R. WRAGG, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1331

Action de l'hydrazine sur l'acide phtalyl amino-11 undécanoïque.

Nous donnons ici un premier mode de traitement de l'acide phtalyl-amino-11 undécanoïque par l'hydrazine.

Mode opératoire. — A 13 g ($3,93 \cdot 10^{-2}$ mole) d'acide phtalylamino-11 undécanoïque mis en solution dans 100 cm³ d'alcool absolu grâce à un léger chauffage, est ajoutée une quantité déterminée d'une solution d'hydrazine 2,05 à 2,10 M. On chauffe au bain-marie à 65°-70° pendant 4 heures et demie à 5 heures ; le précipité formé est séparé avant refroidissement.

Dans les premiers essais, les filtrats ont été dilués à un litre avec de l'eau et, le cas échéant, le nouveau précipité recueilli.

Existence de plusieurs types de complexes. — Lorsque nous avons fait réagir une molécule d'hydrazine sur une molécule de dérivé phtalylé, nous avons obtenu avec un rendement de 50 à 70 p. 100 un complexe auquel nous avons attribué la formule :



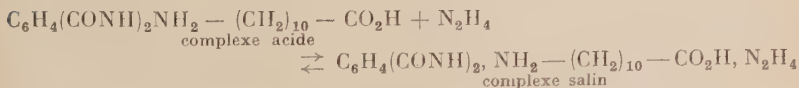
Anal. : Calc. p. 100 : N, 11,57. — Tr. : 11,43.

Après dilution des filtrats par l'eau, nous avons recueilli une fraction importante de précipité (F : 83°-85°) s'apparentant, comme on pouvait s'y attendre, au phtalylamino-11 undécanoïque (F : 89°).

Lorsque nous avons mis en présence plus d'une molécule d'hydrazine par molécule de dérivé phtalylé, la quantité de complexe recueillie s'est trouvée augmentée, mais nous n'avons pas obtenu un composé défini : sa composition varie avec la quantité d'hydrazine mise en jeu.

Les analyses donnent une teneur en azote variable suivant les échantillons, comprise entre 11,57 p. 100 correspondant à un composé contenant une molécule d'hydrazine par molécule d'acide aminé et 17,7 p. 100 — 2 molécules d'hydrazine par molécule d'acide aminé.

Remarquons en effet que le complexe dont la formule a été indiquée ci-dessus possède une acidité libre faible, et qu'un excès d'hydrazine est capable de salifier, tout au moins partiellement, cette acidité, selon la réaction :



L'attaque chlorhydrique du complexe salin conduit au chlorhydrate

d'acide aminé, en provoquant en même temps la formation de chlorhydrate d'hydrazine dont la présence peut être mise en évidence par un dosage iodométrique selon une méthode due à Kolthoff ⁽²⁰⁾ une fois terminée la précipitation de l'acide aminé.

La présence d'hydrazine dans le complexe entraîne évidemment la consommation d'une quantité supplémentaire d'acide chlorhydrique ainsi que le montre le tableau suivant qui résume les résultats d'un essai :

HCl total pour attaque du complexe.	21,0. 10 ⁻³ mole
Excès de HCl mesuré	3,75. 10 ⁻³ mole
Acide aminé précipité	10,0. 10 ⁻³ mole
Hydrazine dosée par l'iode	7,75. 10 ⁻³ mole
	<hr/> 21,5. 10 ⁻³ mole

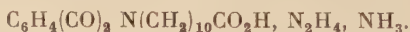
Puisqu'on a trouvé 7,75 molécules d'hydrazine pour 10,0 molécules d'acide aminé, l'échantillon traité contenait donc 77,5 p. 100 de complexe salin et 22,5 p. 100 de complexe acide.

La température joue un rôle important dans la préparation du complexe. Si ce dernier est préparé dans l'alcool bouillant on n'obtient pratiquement que du complexe acide, même en présence d'un excès d'hydrazine. Nous avons obtenu également des mélanges à peu près équimoléculaires de complexes salin et acide à une température voisine du point d'ébullition de l'alcool.

Il est facile de passer du complexe acide à un mélange riche en complexe salin par un traitement du complexe acide à une température ne dépassant pas 65°, par un excès d'hydrazine dans l'alcool.

Le complexe acide fond à 180°-181° ; le complexe salin subit, semble-t-il une décomposition au-dessous de cette température qui est probablement une transformation en complexe acide avec libération d'hydrazine. Il fond également à 180°-181°. On obtient un autre composé défini si on salifie l'acide phtalylamino-11 undécanoïque par une molécule d'ammoniaque, avant de le traiter par un excès d'hydrazine.

C'est un nouveau complexe de formule :



Anal. : Calc. p. 100 : N, 14,74. — Tr. : 14,62, 14,95.

Nous allons désigner les trois types de complexes ainsi préparés respectivement par les lettres A, B, C :

Complexe A : complexe acide,

B : complexe salin provenant de la salification du complexe acide par N_2H_4 ,

C : complexe salin sel du complexe acide et de NH_3 .

⁽²⁰⁾ I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2009.

Les spectres infrarouges de ces trois composés présentent des caractéristiques intéressantes qui permettent de donner certaines précisions sur leur structure.

Structure des complexes. Étude des spectres infrarouges.

Nous tiendrons compte du fait que les échantillons des complexes B contiennent toujours du complexe A : dans le spectre des complexes B on retrouve toujours, avec une faible intensité, les raies importantes du spectre du complexe A.

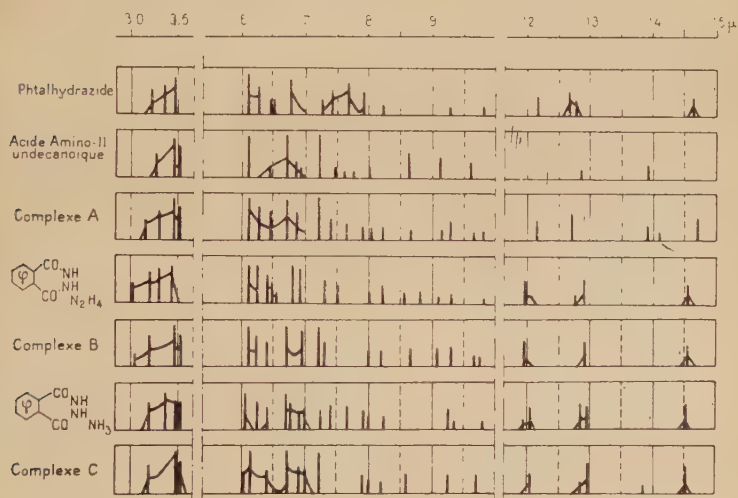


Fig. II-1.

La figure II-1 représente, en diagramme, les bandes infrarouges principales des corps suivants :

- phtalhydrazide,
- acide amino-11 undécanoïque anhydre,
- complexes A, B et C,
- sels d'ammonium et d'hydrazinium du phtalhydrazide.

Le repérage des bandes d'absorption a été effectué sur un certain nombre de spectres provenant d'appareils différents, appareil à un seul faisceau, appareils à double faisceau (Leitz et Perkin Elmer).

Chaque trait représente une bande. La hauteur du trait est approximativement proportionnelle à l'intensité de l'absorption. Pour traduire

l'empiètement des bandes l'une sur l'autre nous avons le cas échéant réuni les traits représentatifs par une ligne courbe.

L'acide amino-11 undécanoïque dans les complexes. — Le spectre de l'acide amino-11 undécanoïque pris à l'état cristallin anhydre présente un certain nombre de bandes caractéristiques de l'ion ammonium et de l'ion carboxylique ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾; en particulier entre $4\ \mu$ et $7,5\ \mu$ se remarquent quatre bandes : $4,8\ \mu$, $6,12\ \mu$, $6,7\ \mu$, $7,20\ \mu$.

Nous avons eu par ailleurs l'occasion de montrer que les bandes situées à $6,12\ \mu$ et $6,70\ \mu$ pouvaient être attribuées aux extrémités ioniques NH_3^+ tandis que la seule bande nettement visible du groupement acide était une des deux bandes caractéristiques des carboxyles ionisés à $7,20\ \mu$: la deuxième bande caractéristique vers $6,45\ \mu$ visible dans le spectre de forme hydratée de l'acide se réduit à un simple épaulement pour la forme anhydre ⁽²⁵⁾.

Nous constatons que dans les trois complexes, l'acide amino-11 undécanoïque est déjà présent sous sa forme anhydre avec sa structure ionique. Dans aucun des spectres nous ne remarquons de bande CO_2H ⁽²⁶⁾ entre $5,80\ \mu$ et $5,90\ \mu$ comme nous en trouvons une dans le spectre de l'acide phthalylamino-11 undécanoïque, par exemple. Par contre, dans les trois complexes nous relevons entre $4\ \mu$ et $7,5\ \mu$ les quatre bandes caractéristiques des extrémités ioniques de l'acide amino-11 undécanoïque à l'état cristallin anhydre.

Le phthalhydrazide dans les complexes. — Il existe un parallélisme très net entre le phthalhydrazide et ses sels d'une part et les complexes d'autre part. En première approximation on peut dire que le spectre du complexe A résulte de la superposition des spectres de l'acide amino et du phthalhydrazide, et que les spectres des deux complexes salins résultent de la superposition des spectres de l'acide amino et des sels de phthalhydrazide correspondant.

On peut remarquer, en particulier, l'analogie deux à deux des bandes d'absorption dans la région comprise entre 3 et $3,5\ \mu$, par exemple la petite bande à $3,05\ \mu$ qui se retrouve à la fois dans le complexe B et dans le sel d'hydrazine.

Dans la région comprise entre 6 et $7\ \mu$, la comparaison est facile à faire pour les trois complexes.

⁽²¹⁾ H. LENORMANT, *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 635.

⁽²²⁾ Despas Kaladji VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 1105.

⁽²³⁾ *Technique of organic Chemistry*. Volume IX. Chemical application of spectroscopy, W. Wert, éditeur, 476 et 514-515.

⁽²⁴⁾ *Handbuch der Physik*. Volume XXVI, S. Flügge, éditeur, 588-593.

⁽²⁵⁾ M. GUINOT, *Comptes Rendus*, 1959, **249**, 432-434.

⁽²⁶⁾ *Technique of organic Chemistry*. Volume IX. Chemical application of spectroscopy, W. Wert, éditeur, 443, 452, 462 et suiv.

Enfin, dans la région comprise entre 11,5 et 15 μ le phthalhydrazide et ses sels présentent trois raies intenses caractéristiques, vers 12 μ , 12,6-13 μ et 14,5-14,7 μ . Ces trois raies se retrouvent dans les complexes. De plus, pour les deux premières raies le même déplacement se produit lorsqu'on passe du phthalhydrazide à ses sels d'une part et du complexe A aux autres complexes d'autre part.

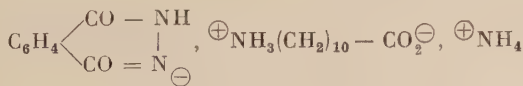
Le tableau suivant met cette propriété en évidence.

Acide	Phthalhydrazide		Complexes		
	Sel d'hydrazine	Sel d'ammonium	A	B	C
12,20 12,65 et 12,80	11,95 12,90 et 12,80	12 double 12,95 et 12,80	12,20 12,70-12,80	11,95 12,8-12,9	12-12,15 12,8-12,9

Notons en passant que l'examen de la position de la bande située dans la région de 12 μ permet de distinguer très facilement le complexe A (12,20 μ) du complexe B (11,95 μ) et de mettre en évidence leur mélange. Ce procédé d'analyse nous a effectivement été très utile lors de la préparation des complexes du type B pour mettre en évidence la présence de complexe A en impureté.

DISCUSSION. — De tout ce qui précède, nous déduisons que le phthalhydrazide est déjà préformé dans le complexe, ce qui est en accord avec la structure proposée par Barber et Wragg.

Le caractère ionique de l'acide amino-11 undécanoïque est compatible avec cette hypothèse pour les deux complexes salins. Le complexe C s'écrit par exemple :



mais il est tout à fait inattendu pour le complexe acide qui devrait s'écrire :



Le spectre infrarouge d'un composé de cette nature devrait présenter des bandes d'absorption analogues à celles d'un chlorhydrate d'acide

acide. Or le spectre du chlorhydrate d'acide amino-11 undécanoïque présente une forte bande CO_2H à $5,81 \mu$ ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾.

On pourrait donc se demander si le complexe acide n'est pas simplement un mélange d'acide amino-11 undécanoïque et de phthalhydrazide. En fait, il s'agit bien d'un composé défini et non d'un mélange :

1° Le phthalhydrazide n'est pas soluble dans l'acide nitrique pur. Sous l'action de la chaleur, se produit une réaction vive avec dégagement de vapeurs nitreuses ; le complexe A, lui, est facilement soluble grâce à un léger tiédissement.

2° Le phthalhydrazide est peu soluble dans l'acide acétique à température ordinaire, il est soluble à l'ébullition de l'acide mais précipite

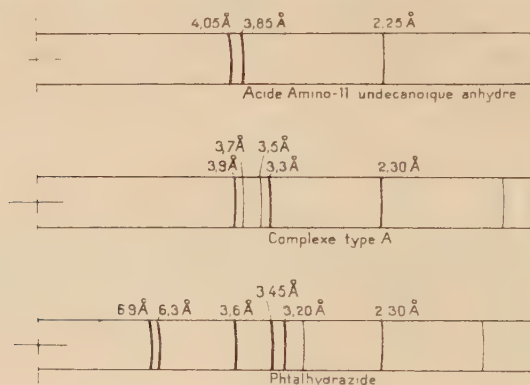


Fig. II-2.

au cours du refroidissement. Le complexe A est facilement soluble à l'aide d'un léger tiédissement.

3° Le phthalhydrazide, l'acide amino-11 undécanoïque anhydre ⁽²⁵⁾ et le complexe A ont des systèmes cristallins différents. La figure II-2 montre les diagrammes de Debye et Sherer de ces trois corps. Le phthalhydrazide donne un certain nombre de raies, dont cinq importantes. Deux raies caractéristiques correspondent à de grandes distances entre plans réticulaires (6,9 et 6,3 Å). Trois autres raies correspondent à des distances réticulaires comprises entre 4,1 et 3,10 Å (3,6, 3,45 et 3,2 Å) et une raie correspondant à une distance de 2,30 Å. L'acide amino-11 undécanoïque anhydre présente trois distances principales, deux entre 4,1 et 3,5 Å et une de 2,25 Å. Dans le complexe on ne remarque pas les deux premières raies du phthalhydrazide. Le spectre du complexe présente une raie correspondant à une distance de 2,30 Å.

⁽²⁷⁾ T. GAÜMANN et H. H. GÜNTHER, *Helv. Chim. Acta*, 1952, 39, 53.

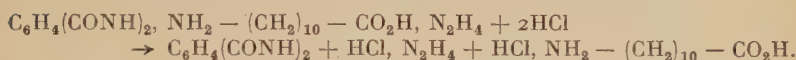
⁽²⁸⁾ M. GUINOT, *Comptes rendus*, 1959, 249, 549-551.

La précision des mesures ne permet pas de dire si elle s'apparente à la raie correspondante de l'acide amino-11 undécanoïque ou à celle du phthalhydrazide. Dans la région comprise entre 4,1 et 3,10 Å on remarque encore la disparition de la raie correspondant à la distance de 3,20 Å du phthalhydrazide. Cet ensemble de constatations prouve que le complexe est un corps doué d'un système cristallin défini et non pas un mélange de phthalhydrazide et d'acide amino-11 undécanoïque.

Décomposition des complexes par l'acide chlorhydrique.

Les complexes peuvent être décomposés par l'acide chlorhydrique aqueux en phthalhydrazide qui précipite et en chlorhydrate d'acide amino qui reste en solution si le milieu est assez dilué ; la base des complexes salins reste en solution, également sous forme de chlorhydrate comme nous l'avons vu plus haut.

Pour l'acide amino-11 undécanoïque, la réaction s'écrit :



Le traitement peut être fait soit au bain-marie, soit à la température ordinaire ; le traitement à chaud est plus rapide. L'acide amino est ensuite précipité de son chlorhydrate par de l'ammoniaque en quantité juste suffisante pour amener le pH à 6.

Modes opératoires. — 1° Le complexe à décomposer est mis en suspension à froid dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique environ N, augmentée d'un excès de 10 à 25 p. 100. La suspension, bien agitée, est chauffée au bain-marie à 65°-75° pendant 25 minutes, refroidie et diluée de manière que la concentration en acide amino-11 undécanoïque soit de 0,05 à 0,2 molécule par litre, puis filtrée après refroidissement complet car le phthalhydrazide est légèrement soluble dans l'eau chaude. La solution ainsi obtenue est prête à traiter par l'ammoniaque.

2° Le complexe à décomposer est mis en suspension dans un excès d'acide chlorhydrique 0,1 à 0,2 N. Cette suspension est agitée pendant une dizaine d'heures ; le phthalhydrazide formé est ensuite filtré et l'acide amino précipité.

Les études de décomposition ont été faites le plus souvent sur des complexes du type B qu'on peut préparer très facilement avec un excellent rendement.

La réaction de décomposition est quantitative. Nous avons examiné précédemment un bilan de la consommation d'acide chlorhydrique complété par un dosage par l'iode de l'hydrazine entrée sous forme de base dans un complexe du type B.

La quantité de phthalhydrazide recueillie est toujours très voisine de celle qu'on peut attendre; l'acide amino-11 undécanoïque préparé après précipitation quantitative est très pur; il fond à 186°-187°.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,97. — Tr. : 7,0; 7,13.

Application de ce qui précède aux dérivés phталylés des acides dimères étudiés en première partie.

Préparation des complexes. — Nous avons effectué l'étude complète sur la phталylamino-11 undécanoïlglycine afin de déterminer le mode opératoire le plus commode, mode opératoire que nous avons adapté aux deux autres amino acides.

Comme pour l'acide amino-11 undécanoïque nous avons cherché à préparer les trois complexes A, B et C.

L'addition d'une mole d'hydrazine à une mole de phталylamino-11 undécanoïlglycine en solution dans l'alcool à 65°-70° provoque la précipitation immédiate du sel d'hydrazine de l'acide. La fonction imide n'est pas modifiée même par un chauffage ultérieur. Le traitement par l'acide chlorhydrique libère l'hydrazine sans bien entendu libérer le groupe aminé bloqué. Ce sel d'hydrazine fond à 131°-133°.

Par contre, il est possible de préparer un complexe du type B par action de deux molécules d'hydrazine sur une molécule d'acide aminé phталylé. Le rendement en complexe brut est de 95 p. 100, son point de fusion est supérieur à 210°.

La décomposition de ce complexe par un excès d'acide chlorhydrique permet de séparer le phthalhydrazide insoluble des chlorhydrates d'acide et d'hydrazine qui restent en solution.

La composition de la solution est vérifiée par dosage de l'excès d'acide, précipitation de l'acide au moyen d'ammoniaque titré et dosage de l'hydrazine par iodométrie.

Les résultats obtenus sont les suivants :

— Complexe mis en jeu	4,6. 10 ⁻³ mole
— Hydrazine retrouvée en solution	4,2. 10 ⁻³ mole
— HCl en excès et précipitation de l'acide : résultat expérimental	6,2. 10 ⁻³ ion
— Calculé	6,5. 10 ⁻³ ion

en contrepartie la quantité de phthalhydrazide précipitée est légèrement supérieure à celle qui peut être calculée.

Le spectre infrarouge du complexe B, non représenté, a une très grande analogie avec celui du complexe B obtenu à partir d'acide-11 undécanoïque.

La fonction amide du dimère entraîne évidemment l'apparition de

nouvelles raies ; seule la bande de vibration NH à $3,0\ \mu$ est bien visible ; les autres disparaissent dans les raies des autres fonctions. Il est intéressant de remarquer la présence de la bande $11,96\ \mu$ que nous avons reconnue comme étant caractéristique d'un complexe du type B.

Nous avons essayé de préparer un complexe du type C. Le rendement n'est que de 20 p. 100 environ. Son point de fusion est de 216° . Par la suite, c'est toujours le dérivé du type B préparé au moyen d'un excès d'hydrazine qui nous a servi pour tous les amino acides. Le mode opératoire reproduit celui qui a déjà été décrit à propos des complexes du phtalylamino-11 undécanoïque.

La quantité d'alcool à utiliser dépend naturellement de la solubilité du phtalylamino acide dans l'alcool à la température de la réaction (65° - 70°). Pour l'acide phtalylglycyl amino-11 undécanoïque, la solution initiale contient 5 p. 100 de dérivé phtalylé, pour la phtalylamino-11 undécanoïlglycine 10 p. 100, et pour le dérivé correspondant de la sarcosine 20 p. 100. Il n'est pas nécessaire d'employer de l'alcool absolu. Les complexes ont toujours été obtenus avec d'excellents rendements, de l'ordre de 90 à 95 p. 100.

Réaction de décomposition par l'acide chlorhydrique. — Nous allons préciser les différences de préparation existant pour chacun des trois amino acides dimères.

Amino-11 undécanoïlglycine : $C_{13}H_{26}O_3N_2$. — Le complexe de l' amino-11 undécanoïlglycine doit être traité par un excès d'acide chlorhydrique à une température de 60° car l' amino acide est peu soluble en milieu chlorhydrique à température ordinaire ; la solution acide obtenue est fortement diluée avant refroidissement (40 cm^3 de solution pour 1 g de complexe), et l' amino acide précipité par une base. Nous étudierons plus loin la courbe de neutralisation de la solution, par l'ammoniaque. L' amino-11 undécanoïlglycine est recristallisée dans la solution même d'où elle a été précipitée puis recristallisée dans l'eau à raison de 10 g d' amino acide par litre. Elle se présente sous la forme de petits cristaux en aiguilles fondant à 230° .

Anal. : Calc. p. 100 : N, 10,85. — Tr. : 10,75, 10,82.

Acide glycylamino-11 undécanoïque : $C_{13}H_{26}O_3N_2$. — Le complexe de l'acide glycylamino-11 undécanoïque est traité à une température supérieure à 40° ; le chlorhydrate de cet amino acide est en effet peu soluble à température ordinaire à la dilution employée — cette solubilité est de l'ordre de 10 g par litre. Après traitement la solution est diluée (30 cm^3 de solution par gramme de complexe) refroidie et filtrée.

Les filtrats sont neutralisés lentement par de l'ammoniaque N. L' amino acide ne peut être recristallisé dans l'eau. Il a été employé tel qu'il résultait de la précipitation. C'est une poudre blanche fondant

à 193° soluble dans les mêmes solvants que l'amino-11 undécanoïque.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 10,85. — Tr. : 10,95, 10,93.

Amino-11 undécanoïlsarcosine : $C_{14}H_{28}O_3N_2$. — Le complexe de l'amino-11 undécanoïlsarcosine peut être traité aussi bien à température ordinaire qu'à plus haute température car le chlorhydrate en est très soluble. La solubilité de l'acide dans l'eau à température ordinaire n'est pas négligeable, de sorte qu'il faut éviter de diluer la solution avant la précipitation. Cette précipitation a toujours lieu avec un certain retard.

Le produit brut obtenu, avec un rendement de 80 p. 100 à partir du complexe, est mis en solution dans l'eau bouillante à raison de 10 g dans 100 cm³ d'eau ; la solution est filtrée lorsqu'elle atteint 50° environ, avant début de précipitation massive de l'acide. On ajoute alors 50 cm³ d'alcool méthylique. Cette opération a pour but de séparer la petite quantité d'acide amino-11 undécanoïque dont la formation ne peut être évitée au cours des stades précédents de la synthèse. On obtient une poudre blanche cristalline fondant à 195°, beaucoup plus soluble d'une manière générale que les deux autres amino acides dimères. Le groupe — CO — NCH₃ — augmente la solubilité dans les solvants organiques comme par exemple l'alcool benzylique.

Anal. : Calc. p. 100 : 10,37. — Tr. : 10,45, 10,30.

REMARQUE. — L'examen des points de fusion montre la parenté qui existe entre l'amino-11 undécanoïlglycine et l'amino-11 undécanoïlsarcosine ; la diminution du point de fusion correspond à la substitution, par un méthyle de l'hydrogène porté par l'azote. L'acide glycyl amino-11 undécanoïque se distingue de son isomère par son point de fusion beaucoup plus bas, à peine plus élevé que celui de l'acide amino-11 undécanoïque (186°). Nous retrouverons d'ailleurs ce parallélisme au moment de l'étude de la polycondensation.

Spectres infrarouges des trois amino acides dimères. — Nous n'avons pas remarqué l'existence d'hydrates définis. La figure II-3 montre les spectres infrarouges de ces trois amino acides en suspension dans le nujol, entre 2,5 et 9 μ . Pour l'amino-11 undécanoïlglycine et l'acide glycylamino-11 undécanoïque la bande de vibration NH s'observe, très nette, à 3,00 μ pour la première et à 3,05 μ pour le second. Pour ce dernier on observe encore deux petites bandes à 3,12 et 3,27 μ alors que pour la première on ne remarque qu'un épaulement à 3,25 μ . La bande NH disparaît pour l'amino-11 undécanoïlsarcosine. On observe par contre une absorption nette vers 3,2, 3,3 μ . Les trois spectres présentent la bande caractéristique d'un amino acide dans la région de 4,8 μ ; cette bande est particulièrement nette pour l'amino-11

undécanoïlglycine et l'amino-11 undécanoïlsarcosine, elle est large et faible pour l'acide glycyllamino-11 undécanoïque.

Aucun des spectres ne présente de bande caractéristique des extré-

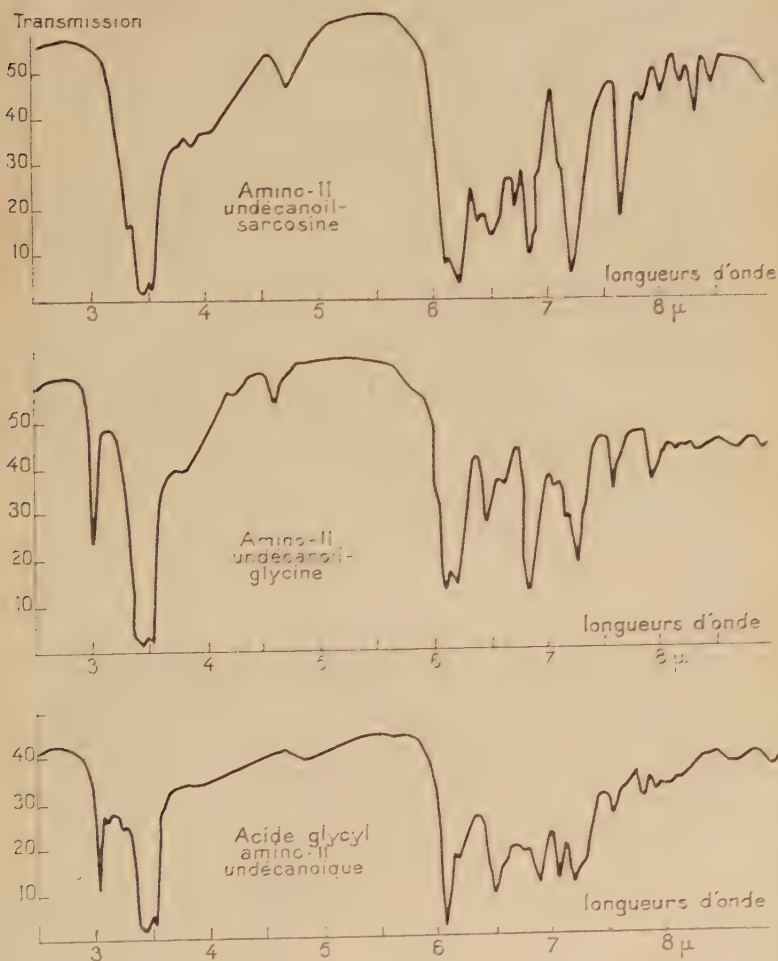


Fig. II-3.

mités acides sous la forme $\text{—CO}_2\text{H}$ entre 5.8 et 6.0 μ . Par contre, entre 6 et 7 μ se trouvent un certain nombre de bandes d'absorption parmi lesquelles les bandes amides I (entre 6.05 et 6.12 μ) pour les trois acides et II (vers 6,4-6,5 μ) pour les deux acides à fonction amide non substituée; on remarque également les bandes d'absorption

du NH_2 terminal sous sa forme ionique dont une vers 6,15-6,26 μ , l'autre vers 6,6-6,7 μ . La première bande présente une variation d'intensité très importante lorsqu'on passe de l'amino-11 undécanoïlsarcosine où elle est plus intense que la bande amide I à l'acide glycyll amino-11 undécanoïque où elle est beaucoup plus faible. La bande d'absorption des extrémités carboxyliques se trouvent vers 6,4-6,5 μ . Dans la région comprise entre 6 et 7 μ existe un certain nombre de petites bandes et d'épaulements dont l'attribution ne pourrait être faite sans risque d'erreur.

La bande caractéristique des carboxyles ionisés est visible à 7,20 μ . Elle est particulièrement nette pour l'amino-11 undécanoïlsarcosine où la bande des CH_2 du nujol à 7,27 μ est réduite à un simple épaulement. Enfin à 7,65 μ se trouve une bande particulièrement nette pour l'amino-11 undécanoïlsarcosine, bande qui existe atténuée et légèrement déplacée dans les deux autres dimères.

Le trait essentiel de ces spectres est la présence des raies caractéristiques des fonctions amine et acide carboxylique ionisés ; les trois dimères présentent à l'état solide la même structure ionique que l'amino-11 undécanoïque.

On observe pourtant entre les trois spectres des différences notables. En particulier les deux isomères amino-11 undécanoïlglycine et acide glycyll amino-11 undécanoïque qui ne diffèrent que par la position de la fonction CONH à l'intérieur de la chaîne ont des spectres tout à fait dissemblables (comparer par exemple la bande des amino acides ainsi que la première bande des $-\text{NH}_3^+$ à 6,1 μ). Nous avons déjà constaté plus haut l'influence du groupe amide sur les extrémités de chaîne se trouvant à son voisinage. Il n'est cependant pas possible de tirer de ces constatations des conclusions plus précises quant à la structure des cristaux et des liaisons intermoléculaires qui assurent leur cohésion. En effet, ces structures, probablement du même genre que celle de l'acétylglycine ⁽²⁹⁾ et de la glycyll glycine ⁽³⁰⁾ doivent faire intervenir des liaisons hydrogène entre les groupes amide, carboxyle et ammonium, liaisons qui modifient les vibrations à l'origine des bandes.

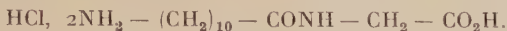
Mise en évidence d'un hémichlorhydrate d'amino-11 undécanoïlglycine $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$.

Au cours de la précipitation de l'amino-11 undécanoïlglycine par une base, la courbe de variation du $p\text{H}$ en fonction de la quantité de base versée a, comme nous allons le voir, une allure tout à fait anor-

⁽²⁹⁾ G. B. CARPENTER et J. DONOHUE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2315.

⁽³⁰⁾ Edward W. HUGHES et Walter J. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2618.

male. Nous avons attribué d'abord cette anomalie au traitement subi par le dérivé phtalylé au cours de la libération de la fonction amine. En fait, elle était due à l'existence d'un hémichlorhydrate de formule :



La littérature donne des exemples de tels hémichlorhydrates pour les α -amino acides ⁽³¹⁾. Nous avons eu par ailleurs l'occasion de montrer que l'acide amino-11 undécanoïque peut donner suivant les conditions, un chlorhydrate ou un hémichlorhydrate ⁽²⁸⁾.

L'acide amino-11 undécanoïlglycine est le seul des trois dimères dont nous ayons réussi à préparer l'hémichlorhydrate. Par contre, nous n'avons pu en préparer le chlorhydrate. Par recristallisation de l'acide dans la quantité équivalente d'acide chlorhydrique, c'est l'hémichlorhydrate qui précipite, laissant en solution l'excès d'acide chlorhydrique.

Cet hémichlorhydrate est une poudre blanche cristalline fondant à 219°-220°.

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 6,42. — Tr. : 6,45.

Calc. p. 100 : N, 10,13. — Tr. : 10,20.

Examen des courbes de précipitation de l'acide. — La figure II-4 montre la variation du pH de la solution au cours de la précipitation de l'acide à partir de la solution chlorhydrique provenant d'un complexe B traité à 60°-70°.

La précipitation commence en milieu très acide; il n'y a pas de transition entre la neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique et la précipitation proprement dite qui se poursuit à mesure qu'on ajoute de la base à la solution jusqu'au point anguleux « C ». A partir de ce point, la précipitation est terminée. Le palier [CB] correspond à la transformation de l'hémichlorhydrate en acide. La longueur du palier correspond approximativement à la moitié de la base nécessaire pour précipiter l'acide-11 undécanoïlglycine initialement en solution.

L'hémichlorhydrate obtenu au point « C » est vraisemblablement mêlé à de l'acide libre car il contient moins de chlore (5,4 p. 100) que l'hémichlorhydrate préparé par recristallisation de l'acide en



Fig. II-4.

⁽³¹⁾ V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, 13, 14.

milieu chlorhydrique. L'examen des spectres de rayons infra-rouges et des rayons X ne montre pas de différence entre ces deux échantillons.

Examen des clichés de rayons X et des spectres d'absorption infra-rouge. — La figure II-5 permet de comparer les spectres de Debye et Sherer de l'acide amino et de l'hémichlorhydrate. Le spectre

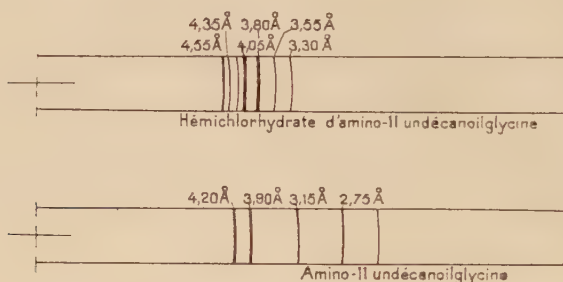


Fig. II-5.

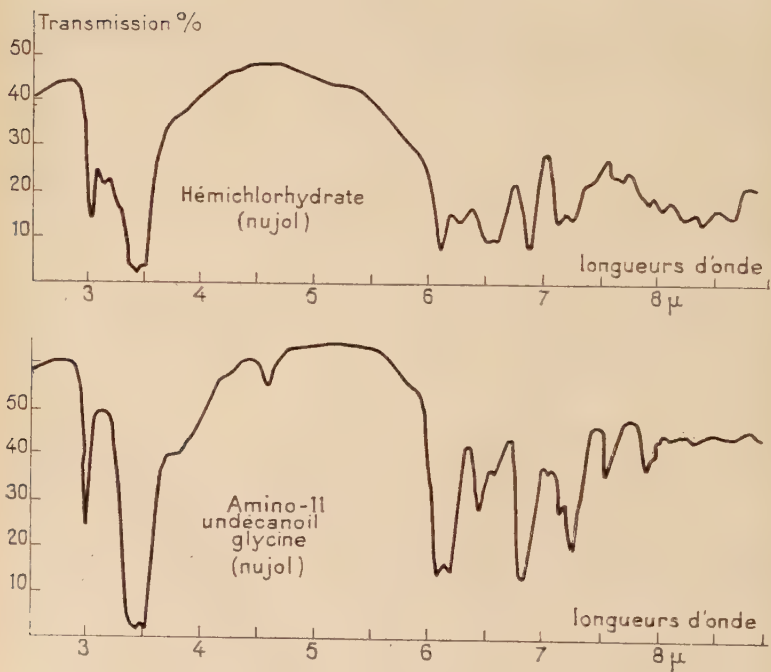


Fig. II-6.

de l'amino-11 undécanolglycine présente un certain nombre de raies en particulier celles correspondant à ces distances de 3,17 Å et 2,75 Å qui ne se retrouvent que très faiblement dans le spectre de l'hémichlorhydrate. L'absence de véritable chlorhydrate ne permet évidemment pas une comparaison si complète que pour l'acide amino-11 undécanoïque.

La figure II-6 permet de comparer les spectres infra-rouges de l'acide et de l'hémichlorhydrate.

On peut imaginer le spectre du chlorhydrate en s'inspirant des résultats trouvés dans la littérature ⁽²⁴⁾ ⁽²⁷⁾. Ce spectre présenterait les bandes caractéristiques de l'ion ammonium entre 3,1 et 3,25 μ . En remontant vers les grandes longueurs d'onde on devrait rencontrer successivement, vers 5,8, 5,9 μ une forte bande caractéristique des groupes $\text{—CO}_2\text{H}$ non ionisés. La bande amide I du groupe CONH à 6,10 μ devrait être immédiatement suivie d'une forte bande double à 6,20-6,25 μ , et d'une autre à 6,7 μ , bandes caractéristiques des extrémités R—NH_3^+ sous la forme solide et, après les bandes du nujol, une ou plusieurs bandes assez faibles caractéristiques de la vibration C—O du carboxyle.

Les deux spectres de la figure ont en commun la bande de vibration NH à 3,03 μ . Le spectre de l'hémichlorhydrate présente en plus des petites bandes à 3,15 et 3,30 μ sur un fond continu, caractéristique de l'absorption des extrémités R—NH_3^+ mais ne montre pas la bande caractéristique des amino acides vers 4,7 μ .

Une bande à 6,10 μ qui est vraisemblablement la bande amide I, est commune aux deux spectres. La bande forte et fine de l'acide à 6,20 μ disparaît dans le spectre de l'hémichlorhydrate et laisse paraître une bande à 6,30 μ ; la bande de l'acide à 6,45 μ qui est vraisemblablement une bande amide II devient un épaulement, et une nouvelle bande large apparaît entre 6,5 et 6,6 μ . La bande CO_2^- de l'acide est déplacée à 7,10 μ .

Les traits remarquables du spectre de l'hémichlorhydrate sont la présence d'extrémités R—NH_3^+ qui donnent leur bande d'absorption vers 3,1-3,3 μ , l'absence de groupes carboxyles libres $\text{R—CO}_2\text{H}$ qui donneraient une forte absorption vers 5,8-5,9 μ , enfin l'absence de la petite bande caractéristique des amino acides vers 4,7 μ . L'hémichlorhydrate n'est donc pas un mélange de chlorhydrate et d'acide, mais un composé bien défini.

TROISIÈME PARTIE

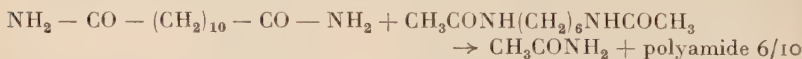
POLYCONDENSATIONS

Introduction. — L'étude de la polycondensation en masse de l'acide amino-11 undécanoïque a été effectuée par Aelion ⁽³²⁾. Nous avons pensé au début reproduire sans variante son procédé qui est devenu classique. L'acide est chauffé pendant quelques heures vers 200°-250°, dans un courant d'azote qui élimine l'eau produite par la réaction de polyamidification.

Cette réaction simple est en fait compliquée par des réactions secondaires. Déjà Aelion avait observé qu'au bout d'un certain temps les chaînes macromoléculaires cessent de croître : l'auteur a supposé qu'il y avait, en compétition avec la réaction de polyamidification, une réaction d'hydrolyse des fonctions amides limitant à une valeur définie la longueur moyenne des chaînes.

Korshak et Frunze ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ d'une part, Cora W. Ayers ⁽³⁵⁾ d'autre part, ont montré qu'on n'obtenait pas des copolyamides blocs, mais des copolyamides statistiques, lorsqu'on chauffait au-dessus du point de fusion un mélange de deux ou trois oligomères de types différents. Le polycondensat obtenu a les mêmes propriétés que celui qui a été préparé par fusion des trois monomères.

L. F. Beste et R. C. Houtz ⁽³⁶⁾ ont étudié cette réaction de transamidification en préparant un polyamide 6/10 par action de sébacamide sur la diacétylhexaméthylène diamine.



La transamidification commence à 180°. Il ne s'agit pas d'un phénomène négligeable en première approximation : au cours d'une polycondensation normale de Nylon 66 l'échange intéresserait au moins 42 p. 100 des liaisons. La transamidification des amines substituées est beaucoup plus lente : par exemple, la vitesse est divisée par 60 lorsque la diacétylhexaméthylène diamine porte sur les deux atomes d'azote, un groupe isobutyle supplémentaire.

⁽³²⁾ R. AELION, *Annales de Chimie*, 1948, 559.

⁽³³⁾ V. V. KORSHAK et T. M. FRUNZE, *Doklady Akad. Nauk (S.S.S.R.)*, 1954, 97 675-678 ; *C. A.*, 1955, 49, 10.893 c.

⁽³⁴⁾ V. V. KORSHAK et T. M. FRUNZE, *Izvest. Akad. Nauk (S.S.S.R.) ; Otdel. Khim. Nauk*, 1955, 563-566 ; *C. A.*, 1956, 50, 6.320 c.

⁽³⁵⁾ CORA W. AYERS, *J. Appl. Chem. (London)*, 1954, 4, 444 x-9.

⁽³⁶⁾ L. F. BESTE et R. C. HOUTZ, *J. Polymer Sci.*, 1952, 8, 395-407.

Lambling ⁽³⁷⁾ a démontré qu'à cette réaction de transamidification devaient se superposer, dans certains cas, des réactions de pontage qui se traduisent par une viscosité anormale des solutions de polycondensats, et même parfois par une gélification.

Au cours de la polycondensation en masse, la liaison amide des dimères résultant de la condensation de l'acide amino-11 undécanoïque et du glycolle risque donc d'être détruite si la température est trop élevée. Par contre, la liaison amide de l'amino-11 undécanoïlsarcosine aura beaucoup moins de chances de se rompre si la polycondensation n'est pas trop prolongée : le dimère se comportera comme un simple oméga amino acide. C'est ce que nous allons vérifier dans une première partie. Nous étudierons ensuite comment il est possible de réaliser la polycondensation en solution dans un mélange de métacrésol et de toluène vers 180°.

Polycondensation en masse. — Des échantillons de 1 g de dimère sont chauffés sous courant d'azote au-dessus de leur point de fusion dans une jaquette thermostatique ⁽³⁸⁾.

Résultats. — La polycondensation de l'amino-11 undécanoïlglycine conduit à une matière orangée ou brune non filable. Au cours du chauffage la viscosité croît rapidement, en même temps que le liquide brunit et finit par se prendre en masse en emprisonnant des bulles de vapeur. Cette masse, souple et élastique durcit par refroidissement. Elle gonfle, mais reste insoluble dans le métacrésol, ce qui montre que des réactions de pontage, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel, se sont produites. Si l'on copolycondense l'amino-11 undécanoïlglycine avec de l'acide amino-11 undécanoïque, le gonflement dans le métacrésol du polycondensat obtenu devient considérable : par exemple les dimensions linéaires d'un fragment de polyamide obtenu à partir de 9 parties d'acide amino-11 undécanoïque pour une partie d'amino-11 undécanoïlglycine croissent de près de 10 fois par gonflement, sans qu'il y ait véritable dissolution, même au bout d'un mois de contact à température ordinaire.

La polycondensation en masse de l'acide glycyldamino-11 undécanoïque conduit à des résines noires non filables. La prise en masse se fait comme pour son isomère, mais plus lentement. La dégradation très profonde de l'acide aminé ne peut être évitée. Le spectre infra-rouge des résines obtenues ne présente que de larges fonds continus sans bandes caractéristiques.

Par contre l'amino-11 undécanoïlsarcosine peut sans dégradation

⁽³⁷⁾ LAMBLING, *Thèse Faculté des Sciences, Paris*, 1958.

⁽³⁸⁾ M. LAVALOU, *Thèse Faculté des Sciences, Paris*, 1958.

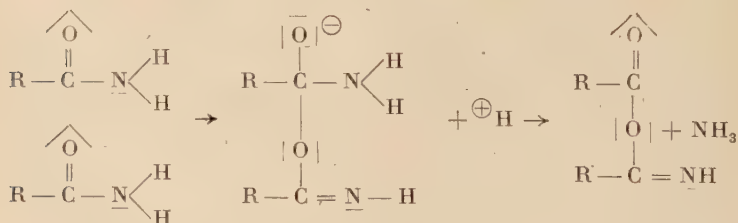
appréciable se polycondenser en masse. Par chauffage sous vide de 8 mm de mercure à 197° nous avons obtenu au bout d'une heure, une matière incolore filable en une fibre cassante, soluble dans le méthacrysol et la diméthyl formamide. Un grand excès d'alcool dans le premier cas, et d'acétone dans le second, n'amènent pas de précipitation, ce qui montre que la plus grande partie des fonctions amides substituées — CONCH_3 — qui contribuent à donner aux dérivés de l'amino-11 undécanoïlsarcosine leur grande solubilité, ont été conservées. Cependant, le dosage par conductimétrie des groupes terminaux acides et aminés permet de constater qu'il disparaît au cours de la polycondensation plus de groupes acides que de groupes alcalins. La masse moléculaire par groupe NH_2 est en effet de 2 000 tandis que la masse moléculaire par groupe acide est de 4 000 à 5 000.

Ce phénomène se produisant également lors de la polycondensation en solution, nous l'étudierons à ce moment plus en détail.

Discussion. — La polycondensation d'amino-11 undécanoïlglycine ou d'acide glycyllamino-11 undécanoïque s'accompagne à la fois de dégradation et de réticulation, tandis que pour l'amino-11 undécanoïlsarcosine, dégradation et réticulation restent des phénomènes secondaires.

C'est donc la fonction amide — CONH — des dimères qui est responsable de ces deux réactions parasites.

Les résultats obtenus par Davidson et Marvin Karten dans une étude sur la pyrolyse des amides ⁽³⁹⁾ permettent de donner un certain nombre de précisions sur la nature de ces réactions. Ces auteurs ont constaté que, par conversion thermique, les amides conduisaient au nitrile, avec apparition de l'amide secondaire et de l'acide carboxylique correspondant; cette conversion est accompagnée d'un dégagement d'ammoniac. Les auteurs supposent l'existence d'un anhydride iminé intermédiaire, connu par ailleurs, mais non isolé dans ce cas, et dont la formation pourrait s'expliquer selon le schéma suivant :

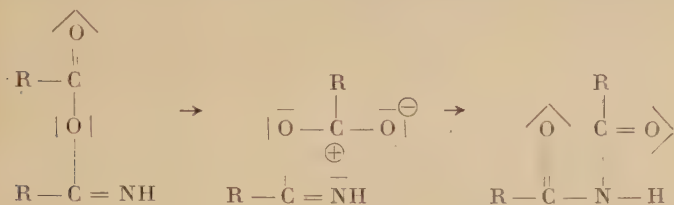


⁽³⁹⁾ D. DAVIDSON et M. KARTEN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1066-1068.

Ce composé peut ensuite donner lieu à deux réactions :

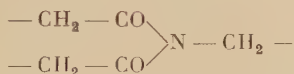
Ou bien se scinder en une molécule de nitrile et une molécule d'acide; cette dernière qui est capable de réagir sur l'ammoniac formé au cours du premier stade de la conversion thermique redonne à nouveau l'amide.

Ou bien donner lieu à un phénomène de transposition conduisant à l'amide secondaire. Ce genre de transposition est depuis longtemps connu (40). Il se schématise de la façon suivante :



Le mécanisme initial conduisant à l'anhydride implique essentiellement qu'un des atomes d'hydrogène portés par l'azote amidique est doué d'une certaine mobilité.

Ces observations peuvent être transposées avec quelques modifications au cas de la pyrolyse de peptides : un des atomes d'hydrogène porté par l'azote amidique est simplement remplacé par une chaîne carbonée. La transformation d'une telle fonction amide peptidique en nitrile est peu probable du fait de la présence sur l'atome d'azote d'une chaîne carbonée. La formation d'amide secondaire est au contraire possible. D'une manière générale la polycondensation d'acides aminés devrait donc donner lieu à des branchements :



C'est ainsi que, dans la préparation de polyamides séquencés, comme nous l'avons vu, Lambling a eu l'occasion de remarquer des polycondensats à viscosité anormale présentant vraisemblablement une structure branchée.

Le plus souvent, on n'observe cependant pas de réticulations au cours de la préparation de polyamides filables dont les chaînons sont constitués par des enchainements carbonés de longueur suffisante : tout au plus remarque-t-on une limitation de la taille des macromolécules (32).

Faisons l'hypothèse qu'un troisième mécanisme intervient pour détruire les branchements. Ce pourrait être, par exemple, une hydrolyse de l'amide secondaire en amine primaire et acide libre, comme nous en

(40) PINNER, *Berichte*, 1883, **16**, 1643.

avons vu un exemple dans l'étude de l'ouverture du cycle phthalimide, sous l'influence d'ions nucléophiles. Si les réactions provoquant des branchements sont plus rapides que celles qui les détruisent, la polycondensation conduira nécessairement à des polyamides réticulés. La formation des branchements (suivant le mécanisme de Davidson) doit être facilitée par exemple par une mobilité particulière des atomes d'hydrogène portés par les atomes d'azote. Or, dans une chaîne polyamidique comportant un groupe glycyI entre deux chaînons qui dérivent de l'acide amino-11 undécanoïque :



l'atome d'hydrogène porté par l'azote numéroté (1) devra précisément être doué de cette mobilité particulière par suite de l'effet inducteur exercé à la fois par le carbonyle voisin et le groupe amide comportant l'azote numéroté (2). Nous avons montré au cours de la première partie de cet exposé l'existence de cet effet inducteur au moment de l'étude de l'ouverture du cycle phthalimide de l'acide phthalylglycyl amino-11 undécanoïque.

Dans le cas d'un enchaînement de sarcosine et d'acide amino-11 undécanoïque, le groupe méthyle fixé à l'azote est peu mobile. L'échange d'amide, s'il se produit, ne concerne donc que les extrémités du dimère qui se comporte comme un simple Ω amino acide.

Les hypothèses faites à propos de ces polycondensations sont donc compatibles avec l'ensemble des résultats expérimentaux dont nous di posons.

Pour les trois amino acides et surtout pour l'acide glycyIamino-11 undécanoïque, se produisent, de plus, des réactions de dégradation dont l'étude n'a pas été entreprise mais que nous nous efforcerons d'aborder dans ce qui va suivre.

Polycondensation en solution. — Méthode. — Nous nous sommes inspiré des travaux d'Aelion sur la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque en solution dans le xylénol en adaptant son procédé à notre problème particulier. Le solvant est un mélange de toluène et de métacrésol à l'ébullition. Le toluène joue le rôle d'entraîneur d'eau et sa présence permet de régler aisément la température d'ébullition, température qui dépend évidemment des proportions de chacun des deux constituants du mélange solvant.

L'appareil est un petit ballon de 15 cm³ surmonté d'une colonne à distiller complète avec soutirage latéral au-dessous du réfrigérant à reflux total ; c'est dans le petit tube de soutirage latéral que s'accumule l'eau dégagée par la polycondensation. Les prises d'essais sont de 7,75. 10⁻³ molécule d'amino acide en solution dans 10 cm³ de métacrésol.

sol purifié auquel on ajoute un léger excès de toluène (2 à 3 cm³). La température est ajustée à la valeur désirée par soutirage des têtes de distillation. L'appareil fonctionne ensuite à reflux total. Les irrégularités de marche correspondent à des variations de température inférieures à 1°.

Contrôle de l'avancement de la réaction. — Il est intéressant de pouvoir suivre, au moins qualitativement, l'avancement de la polycondensation, autrement que par des prélèvements périodiques suivis de dosages de groupements terminaux. Pour suivre cet avancement, nous avons utilisé une méthode conductimétrique proposée par Aelion et reprise ensuite par Lavalou ⁽³²⁾ ⁽³⁸⁾ : les solutions d'acides aminés dans le méthacrylate ont une conductivité non négligeable due à leur ionisation au moins partielle et cette conductivité diminue au cours de la polycondensation par suite de la disparition des extrémités ionisables — CO₂H et — NH₂ ; la mesure de la conductivité de la solution permet donc de suivre l'avancement de la réaction.

Cette mesure a été faite directement au sein de la solution dans le petit appareil décrit plus haut, au moyen d'une sonde conductimétrique formée de deux électrodes de platine d'une surface de 1 cm² et distantes de 1 cm. Dans tout ce qui suit, pour simplifier les calculs, nous ne considérerons que la résistance ou la conductance de cette cellule, et non pas la conductivité (cette dernière est proportionnelle à la conductance et le coefficient de proportionnalité ne dépend que de la cellule). La tension alternative appliquée aux électrodes de mesure a une fréquence de 1000 cycles/sec.

Nous avons vérifié que le mélange méthacrylate toluène n'est pas conducteur dans les conditions d'emploi : la résistance de la cellule pour ce mélange est supérieure à 10⁷ ohms entre 60°-180°. Une solution d'acide caprylique n'est pas non plus conductrice du courant dans les mêmes conditions. La figure III-1 montre la variation de la résistance de la cellule en fonction de la température pour différentes solutions, à des concentrations moléculaires sensiblement égales.

La conductivité d'une solution de tributylamine, d'abord très grande, diminue considérablement quand la température augmente. Ce phénomène est beaucoup moins sensible pour le caprylate de tributylamine. La résistance de la solution reste inférieure à 10⁴ ohms tout en passant par un minimum vers 120°-130°.

Les acides amino-11 undécanoïque et glycyl amino-11 undécanoïque, dont la fonction acide a été reconnue comme faible dans la première partie de cet exposé, présentent une résistance élevée. La courbe possède de plus un minimum très accentué vers 100°-110°. L'acido-11 undécanoïlglycine et l'acido-11 undécanoïlsarcosine, pour lesquels la fonction acide est forte, ne présentent pas de minimum dans l'intervalle

de température considéré. La résistance décroît constamment jusqu'aux températures où commencent les polycondensations.

Nous observons que le classement des conductibilités des solutions confirment le classement des forces des acides déduit des mesures faites au cours de la première partie de cet exposé. En effet, les forces des groupes

acides des acides glycyllamino-11 undécanoïque et amino-11 undécanoïque, sont sensiblement les mêmes. Par contre, le groupe NH_2 du dimère est une base plus faible que le groupe NH_2 de l'acide amino-11 undécanoïque, parce que le groupe $-\text{CONH}-$ placé à son voisinage empêche, par effet inducteur, l'ionisation de l'azote par capture d'un proton. Le dimère, moins ionisable doit donc être moins conducteur, ce que l'expérience vérifie.

De même l'aminno-11 undécanoïlglycine et l'aminno-11 undécanoïlsarcosine ont leur fonction acide renforcée par la présence de la

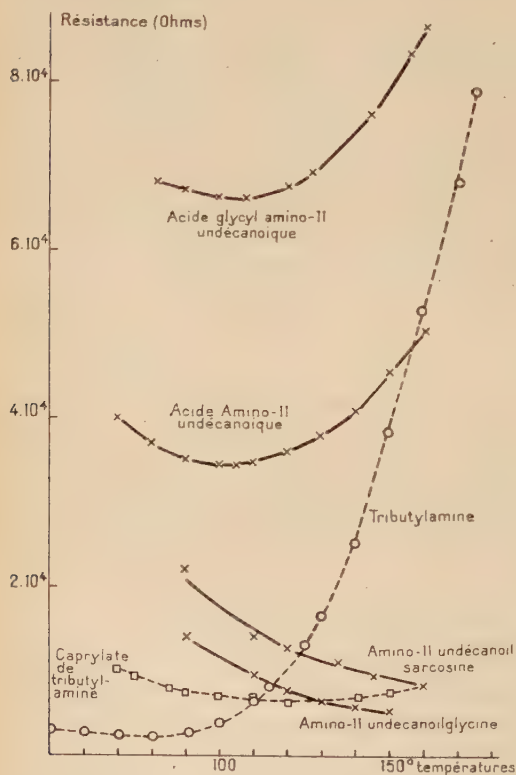


Fig. III-1.

fonction amide dans leur voisinage. Des quatre amino acides considérés, ce sont ceux qui sont les plus conducteurs.

Il était nécessaire de vérifier que les mesures conductimétriques n'apportent que des perturbations négligeables à la réaction principale de polyamidification.

En effet :

1) le champ électrique alternatif produit au sein de la solution par la tension appliquée aux électrodes — de l'ordre du volt — pourrait favoriser les chocs entre extrémités ionisées de signes contraires, donc accélérer les polycondensations.

La polycondensation de l'amino-11 undécanoïlsarcosine a été répétée dans les mêmes conditions de température et de concentration, soit en maintenant de mesure tout au long de l'essai, soit en établissant seulement cette tension au moment de mesurer la résistance de la cellule. Les deux courbes de résistance en fonction du temps, sans être exactement superposables sont très voisines. En première approximation nous pourrions donc négliger l'influence de la tension de mesure ;

2) des phénomènes d'oxydo-réduction pourraient avoir lieu sur les électrodes. Les ions ammonium ne peuvent que perdre un proton. Par contre, les extrémités acides peuvent être peroxydées et se transformer en groupes ne donnant plus lieu à formation d'amides (carbures, esters alcools) ⁽⁴¹⁾.

Nous allons calculer une valeur supérieure du nombre de groupes acides pouvant être détruits en supposant :

a) que seuls les groupes CO_2^- donnent lieu à un transfert d'électrons, sur celle des électrodes qui est positive à un instant donné, à l'exclusion de tout autre groupement électronégatif ;

b) que les groupes CO_2^- ayant perdu leur électron ne peuvent plus donner lieu, ensuite à la formation d'un groupe amide.

Calculons la quantité de courant Q passant à travers la solution pendant une polymérisation durant 10 heures environ ; comme la résistance de la cellule varie de 10^5 à 10^6 ohms nous calculerons une valeur supérieure de cette quantité de courant en prenant $R = 10^5$ ohms. La tension V est de l'ordre du volt :

$$Q \text{ en Faraday} = \frac{V}{R} t = \frac{1.10 \times 3600}{10^5.96500} \neq \frac{1}{3} \times 10^{-5}.$$

Si la quantité de molécules d'acide en solution est de 10^{-2} le nombre d'extrémités acides décomposées est donc au maximum de 1 pour 3 000. Nous verrons que les degrés de polycondensation que nous obtiendrons sont loin d'atteindre cette valeur.

Polycondensations comparées d'acides aminés à 183°. — Cette température a été choisie parce que la réaction de transamidification doit être, selon Beste et Houtz, encore très réduite, alors que la vitesse de polycondensation est déjà notable. De plus, à cette température, la variation de conductibilité de la solution d'acide glycylamino-11 undécanoïque est relativement importante.

La figure III-2 montre en coordonnées logarithmiques la variation de la conductance de la cellule en fonction du temps.

Les courbes présentent une asymptote qui correspond à la résistance de la cellule au temps zéro de la polycondensation. Cette asymptote

(41) V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, 9, 55.

ne peut être déterminée avec précision, car la mise en température demande un certain temps, 5 à 10 minutes suivant le cas.

A priori, pour un temps de polycondensation très grand, la conductance devrait devenir nulle. Mais aucune donnée ne permet de prévoir l'allure de la courbe, en particulier la direction de la concavité, pour des temps de polycondensation suffisamment grands.

Pour les quatre courbes tracées sur la figure, la concavité est d'abord tournée vers les valeurs décroissantes de la résistivité, puis un point d'inflexion se présente et la concavité se tourne dans l'autre sens.

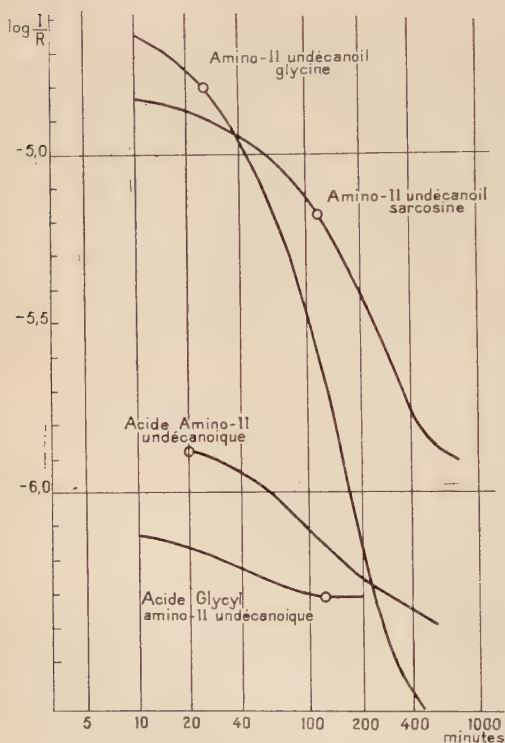


Fig. III-2.

Nous observons pour les deux acides forts une grande variation de conductivité, la variation la plus grande correspondant à l'acide le plus fort.

Pour l'acide amino-11 undécanoïque, la variation est assez faible, probablement parce que l'essai n'a pas duré assez longtemps. En effet, lorsque l'opération est arrêtée, le degré de polymérisation n'est que de quelques unités.

Pour l'acide glycyl-amino-11 undécanoïque, non seulement la variation est faible mais une résistance limite est très rapidement atteinte, indice de réactions parasites venant contrarier la réaction principale.

Polycondensations comparées de l' amino-11 undécanoïlglycine à différentes températures voisines de 183°. — Nous avons voulu examiner si un changement dans les conditions de température pouvait amener une plus grande variation de conductivité.

La figure III-3 montre la variation de la résistance de la cellule en fonction du temps pour différentes températures.

Le temps nécessaire pour que la conductivité de la solution devienne constant diminue si la température augmente, mais d'une manière générale, ce temps est trop court pour qu'il s'agisse de la simple polycondensation d'un Ω amino acide. Les résistances initiales ne peuvent être comparées aux résistances finales puisque la température et la composition des milieux solvants diffèrent d'une courbe à l'autre; par contre, il est possible de comparer qualitativement les variations de conductivité.

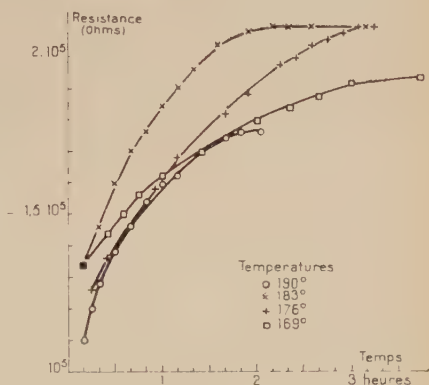


Fig. III-3.

Des quatre températures choisies 169°, 176°, 183°, 190°, la plus grande variation de résistance au cours de la polycondensation s'observe pour la température de 176°, elle est encore notable pour 183°, elle tend à diminuer en deçà et au-delà de ces températures. Le dosage des groupes terminaux montre d'ailleurs que le domaine de température considéré est trop restreint pour que la température de polycondensation ait une influence sur le degré de polycondensation moyen.

Dégagement de base volatile. — L'eau résultant de la polycondensation est recueillie au sommet de la colonne de distillation. Elle présente une

Aminoacide	Durée de polycondensation (heures)	Température	Base recueillie en ions	K (p. 100)
Acide glycyLAMINO-II undécanoïque	2	190°	$0,9 \cdot 10^{-4}$	1,2
Acide glycyLAMINO-II undécanoïque	4	165°	$0,8 \cdot 10^{-4}$	1,0
Amino-II undécanoïlglycine	8	183°	$0,2 \cdot 10^{-4}$	0,25
Amino-II undécanoïlsarcosine ⁽¹⁾	11	183°	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,7

(1) En l'absence de tension de conductimétrie.

réaction alcaline (pH supérieur à 9). La quantité de base est cependant faible comme on peut le voir dans le tableau (p. 1153). Rappelons que la quantité de dimère est de $7.75 \cdot 10^{-3}$ mole à chaque essai. K est le rapport de la quantité de base en ions au nombre initial de molécules d'acide dimère

Les faibles quantités d'eau aminée recueillies ne permettent pas de déterminer s'il s'agit d'une amine libre ou d'un carbonate d'ammonium. Ce dégagement correspond évidemment à un processus de dégradation qui limite nécessairement les degrés de polycondensation.

Séparation des polycondensats à l'état solide. Spectres d'absorption infrarouge. — La solution de polyamide dans le mélange métracrésol toluène est refroidie et étendue d'alcool. Le polyamide précipite; il est filtré, lavé soigneusement et séché sous vide à 60° . Le rendement de la précipitation est de l'ordre de 80 p. 100. Alors que le polyundécanamide est blanc, le polyamide provenant de l'acide glycyllamino-11 undécanoïque est toujours fortement coloré en brun. Son point de fusion varie entre 165° et 170° . Le polyamide provenant d'acide amino-11 undécanoïlglycine est jaune-orangé et brunit par séchage; son point de fusion est de 192° - 195° . Nous avons obtenu un autre échantillon fondant à 196° - 198° par polycondensation à 183° pendant 13 heures en l'absence de tension de conductimétrie. Le polyamide provenant d'acide amino-11 undécanoïlsarcosine ne précipite pas par addition d'alcool. Dans ce cas particulier, les dosages de groupes terminaux sont effectués sur une fraction déterminée de la solution alcoolique.

Nous avons examiné les spectres infrarouges des corps obtenus par polycondensation de l'acide glycyllamino-11 undécanoïque et de l'acide amino-11 undécanoïlglycine. Les deux types de spectres sont tout à fait semblables et répondent aux caractéristiques d'un polyamide. Un spectre de polyglycylundécanamide est reproduit figure III-4. Il pro-

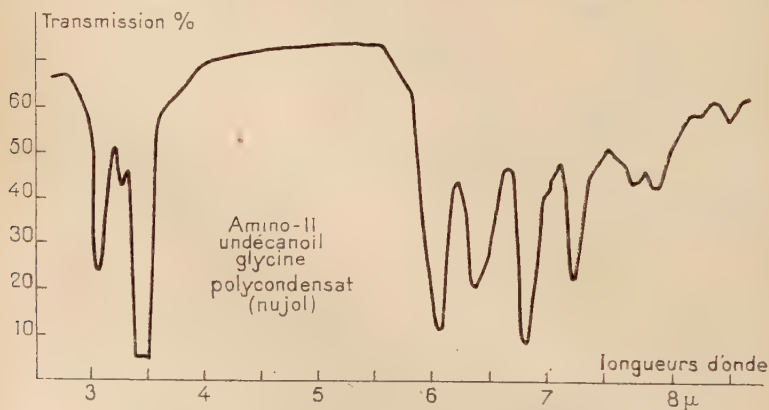


Fig. III-4.

vient de la polycondensation d'amino-11 undécanoïl glycine en solution dans le mélange métacrésol toluène pendant 13 heures à 180°-183° en l'absence de tension de conductimétrie. Nous l'avons comparé à divers spectres de peptides trouvés dans la littérature.

Dans la région de 3 μ on relève deux bandes caractéristiques des liaisons NH des groupes amides d'un polypeptide où les atomes d'hydrogène sont engagés dans les liaisons H. La première bande située à 3,06 μ est forte. Selon les données de la littérature elle serait plus précisément caractéristique de la liaison peptide dans sa forme transplane :



La deuxième plus faible est à 3,26 μ . Dans la région de 6 μ on relève les deux bandes amides fortes à 6,10 μ et 6,40 μ . Ces bandes sont complétées par deux épaulement faibles, l'un vers 6,00 μ , l'autre vers 6,48 μ , ils pourraient correspondre au fait qu'une petite partie des groupes carboxyles n'ont pas été engagés dans des groupes amides mais dans d'autres fonctions. Dans la région de 8 μ (7,8 μ et 8,0 μ) se trouvent deux petites bandes larges que nous avons attribuées au groupe complet $-\text{CONH}-$. En effet, selon F. Micheel et B. Schleppinghof ⁽⁴²⁾ ces deux bandes se trouvent pour un N-acylamino acide à 7,85 μ et 8,16 μ . Masamoto Asai et ses collaborateurs ⁽⁴³⁾ les placent à 7,80 μ et 8,12 μ pour différents polypeptides. On ne trouve plus dans ce spectre les raies intenses caractéristiques de l'ion ammonium vers 3,2-3,3 μ et des groupes carboxyles libres vers 5,8 μ ou ionisés vers 7,2 μ .

Lorsque le polyamide provient de l'acide glycyllamino-11 undécanoïque la bande amide I comporte un certain nombre d'épaulements supplémentaires peu marqués entre 5,9 μ et 6,05 μ .

Dosage des groupements terminaux. — Nous avons dosé successivement les groupes terminaux acides et alcalins par conductimétrie dans un mélange de métacrésol et d'alcool tel que le polyamide y soit soluble.

Le dosage a été effectué au moyen d'acide chlorhydrique 0,12 N et de potasse 0,16 ou 0,08 N en solution alcoolique. Les réactifs titrés séparément ont été ensuite contrôlés l'un par l'autre dans les conditions d'un dosage.

REMARQUE. — Nous avons déjà eu l'occasion plus haut de voir des dosages par réactif alcalin perturbés par la présence du gaz carbonique atmosphérique. Un courant d'azote suffisait à rendre négligeable cette perturbation, mais ici le courant d'azote évapore l'alcool ce qui d'une part change la concentration de la solution, et d'autre part, abaisse sa température et peut ainsi modifier la conductibilité.

La présence de gaz carbonique ne semble d'ailleurs pas gêner le

⁽⁴²⁾ F. MICHEEL et B. SCHLEPPINGHOF, *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 763-766.

⁽⁴³⁾ Masamoto Asai et coll., *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 322-325.

dosage conductimétrique. Retenons seulement que l'erreur sur la quantité de base nécessaire pour arriver au point équivalent sera par excès, l'erreur sur les masses moléculaires ou les degrés de polymérisation qu'on en déduit sera par défaut, c'est-à-dire que les degrés de polymérisation réels seront plus élevés que les degrés de polymérisation mesurés.

Le dosage par l'acide chlorhydrique est plus précis que le dosage par la potasse, car la mobilité des ions Cl^- et H^+ , qui prennent naissance après l'addition d'un excès d'acide, est plus grande que la mobilité de $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{O}^-$ qui se forme après addition d'un excès de potasse. Néanmoins, l'erreur sur les masses moléculaires mesurées par alcalimétrie est inférieure à 10 p. 100.

Les résultats des dosages effectués sur les polycondensats préparés à 183° sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Amino-acide	Masses moléculaires		$r = \log_{10} \frac{\text{Résistance finale}}{\text{Résistance initiale}}$	$\frac{r}{M_{\text{HCl}}}$
	par groupe acide	par groupe alcalin (M_{HCl})		
Acide glycyllamino-11 undécanoïque . .	1 800-1 900	1 000	0,25	$0,25 \cdot 10^{-3}$
Amino-11 undécanoïl-sarcosine	4 000	2 500	1,1	$0,44 \cdot 10^{-3}$
Amino-11 undécanoïl-glycine	11 000	4 000	2	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Amino-11 undécanoïlsarcosine ⁽¹⁾ .	3 000	2 200	1,2	$0,55 \cdot 10^{-3}$

(1) Polycondensation réalisée en l'absence de tension électrique de conductimétrie.

Nous avons trouvé en outre que la polycondensation de l'amino-11 undécanoïque est peu avancée puisque le degré de polycondensation moyen est de quatre et que des dosages de groupes terminaux effectués sur les divers échantillons de polyamides dérivant de l'acide glycyllamino-11 undécanoïque par chauffage à différentes températures, donnent approximativement les mêmes degrés de polycondensation. Le trait essentiel qui se dégage de ces résultats est l'excédent de groupes alcalins par rapport aux groupes acides, excédent qui, nous venons de le voir, ne peut être attribué à la perturbation du dosage alcalimétrique par le gaz carbonique de l'air.

Sauf peut-être pour l'acide glycyllamino 11 undécanoïque, la masse moléculaire par groupe alcalin semble en première approximation, reliée au logarithme r du rapport de la résistance finale à la résistance initiale de la cellule conductimétrique par une relation de proportionnalité, alors qu'il ne semble exister aucune relation entre r et la masse moléculaire par groupe acide.

L'examen des courbes de dosages conductimétriques apporte en outre des renseignements intéressants :

Par dosage au moyen de potasse, la courbe représentant la variation de conductance, en fonction du volume de réactif versé, a la forme de deux segments de droites raccordées par un arc de courbe. Par contre, dans le cas de la neutralisation par l'acide chlorhydrique (fig. III-5), la courbe présente le plus souvent une cassure avant le point équivalent, comme si l'on neutralisait successivement deux bases donnant lieu à la formation d'ions de mobilité différente.

La pente du premier segment de droite est plus grande que celle du second, ce qui montre que les ions formés en second lieu, sont moins conducteurs que ceux qui sont formés au début. Après le point équivalent la pente du troisième segment de droite est nettement supérieure à celle des deux premiers segments : la conductivité augmente rapidement par addition d'un excès croissant d'ions H^+ très mobiles.

La position de cette cassure, pour autant qu'on puisse la déterminer avec exactitude, permet de calculer grossièrement une masse moléculaire moyenne par ion. Cette masse moléculaire est toujours voisine de celle trouvée par dosage des groupes carboxyliques terminaux. Par contre, le volume d'acide correspondant à l'intervalle entre la cassure et le point équivalent proprement dit ne semble pas avoir de signification précise. L'ignorance dans laquelle nous sommes du mécanisme de la conductibilité ne permet pas de donner une interprétation valable de ces observations.

Calculons l'excédent de groupes basiques par rapport au nombre de molécules initiales n d'acide (7,75. 10^{-3} mole).

Soient : M la masse de polycondensat,

m la masse du chaînon (masse de l'acide dimère diminuée de la masse d'une molécule d'eau),

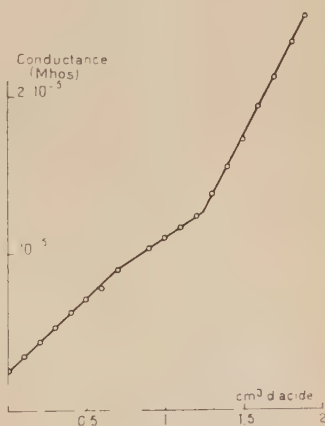


Fig. III-5.

e le nombre d'extrémités basiques,

b l'excédent de groupes basiques par rapport aux groupes acides,

le nombre d'extrémités acides libres est égal à $(e - b)$. Soient DP_r le degré de polycondensation mesuré par l'acide titré. DP_f le degré de polycondensation mesuré par la base titrée.

Pour simplifier, nous faisons l'hypothèse que les réactions qui sont à l'origine de l'écart entre les nombres de groupes acides et basiques conduisent à des groupements d'atomes dont la masse est négligeable vis-à-vis de la masse d'un chaînon :

$$DP_r = \frac{M}{me} \quad DP_f = \frac{M}{m(e-b)}$$

d'où :

$$b = e - \frac{DP_f - DP_r}{DP_f}$$

admettons que :

$$\frac{M}{m} \neq n \quad e \neq \frac{n}{DP_r}$$

d'où :

$$\frac{b}{n} \neq \frac{DP_f - DP_r}{DP_r DP_f}$$

Appliquons ces résultats aux polycondensations étudiées plus haut.

Aminoacide	DP_r	DP_f	b/n	Durée de polycondensation (heures)
Amino-11 undécanoïlglycine . . .	17	46	1/26	8
Amino-11 undécanoïlsarcosine . . .	10	16	1/27	13,30
Amino-11 undécanoïlsarcosine en l'absence de tension de conductimétrie.	8,5	12	1/30	11
Acide glycyLAMINO-11 undécanoïque .	4	8	1/8	2 à 4

Ce tableau amène les observations suivantes :

a) Le phénomène de destruction des groupes carboxyliques par électrolyse résultant de l'application de la tension de mesure conductimétrique, et qui serait susceptible d'amener précisément un excès de groupes aminés est parfaitement négligeable. En effet, comme nous l'avons calculé plus haut, il n'intéresse qu'un groupe $-CO_2H$ sur 3 000, alors que le phénomène envisagé intéresse au moins un groupe sur 30.

b) Le rapport b/n est du même ordre de grandeur pour l'amino-11 undécanoïl glycine et pour l'amino-11 undécanoïlsarcosine.

c) Par contre l'acide glycyllamino-11 undécanoïque se comporte encore d'une façon particulière, le phénomène devenant plus considérable.

d) Puisqu'il se produit une perte de base volatile en cours des polycondensations (de l'ordre de 1 p. 100 des groupes aminés terminaux) le phénomène est un peu plus important encore que le calcul ne le laisserait paraître.

Discussion. — De cet ensemble de résultats, nous pouvons dégager les traits essentiels suivants :

L'élévation de température a pour effet principal de provoquer une action des extrémités carboxyliques sur les extrémités aminées donnant lieu à la formation de groupes amides avec dégagement d'eau. Cette action réciproque doit être possible à la faveur de l'ionisation des groupes réagissants. Ce sont en effet les deux amino acides les plus conducteurs qui montrent la variation de conductibilité la plus grande et qui conduisent aux masses macromoléculaires les plus élevées. Un mécanisme semblable doit jouer pour l'acide glycyllamino-11 undécanoïque mais ce dernier présente une conductibilité moindre, donc un nombre moins grand d'extrémités effectivement sous forme d'ions. Les réactions de dégradation interviennent d'une manière beaucoup plus importante et font atteindre rapidement à la résistance un état stationnaire. L'aptitude à la polycondensation serait donc liée en premier lieu à l'aptitude à donner d'abord des ions de signes contraires susceptibles de s'attirer mutuellement, mais de plus à la résistance du dimère ou des produits de condensation à la dégradation.

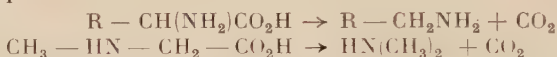
On peut penser que la réaction de transamidification intervient peu pour modifier, dans les chaînes, l'ordre des chaînons, de sorte que nous sommes effectivement en présence de polyamides alternés. En effet, cette polycondensation a été réalisée dans des conditions où, d'après les données de la littérature, la transamidification doit être aussi réduite que possible. Nous avons obtenu avec l'amino-11 undécanoïlglycine, des polycondensats dont le point de fusion est supérieur à celui du Rilsan, bien que des dégradations soient certaines. Cette élévation de température de fusion, qui était précisément l'objet de ce travail, ne peut exister qu'à la faveur d'une disposition régulière des chaînes les unes le long des autres et des chaînons les uns par rapport aux autres, pour permettre aux liaisons hydrogènes d'assurer le maximum de cohésion, comme nous l'avons vu en introduction. Les spectres de rayons infrarouges de ces polycondensats sont de plus extrêmement simples et présentent des analogies extrêmement étroites avec les spectres de peptides trouvés dans la littérature.

Pourtant, même dans les meilleures conditions, un certain nombre de dégradations se sont produites ; les constatations que nous avons faites pourraient constituer en quelque sorte une amorce de l'étude des phénomènes qui rendent impossible la polycondensation des acides aminés par la chaleur.

De nombreux travaux montrent en effet que la synthèse des polypeptides dérivant des α -amino acides n'est pas aussi simple que ne le laisserait supposer Dauvillier dans son ouvrage sur l'origine photochimique de la vie ⁽⁴⁴⁾. Le blocage de la fonction amine ou de la fonction carboxylique d'un amino acide par un amino acide à longue chaîne, lui-même capable de donner lieu à une polycondensation, ne peut être qu'une excellente méthode pour mettre en évidence les réactions parasites qui se trouvent en concurrence avec la réaction de polycondensation proprement dite.

Rappelons que les acides aminés présentent vis-à-vis de la chaleur une grande fragilité qui se traduit par la formation d'une base et le dégagement d'anhydride carbonique ⁽⁴⁵⁾.

Par exemple :



Certains agents biochimiques réalisent même cette décarboxylation au sein de l'eau à température ordinaire.

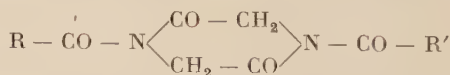
Une autre réaction de dégradation peut se produire : c'est celle qui correspond à l'élimination d'une molécule d'ammoniaque par oxydation, conduisant à un acide cétonique ⁽⁴⁶⁾ :



ou à d'autres composés ⁽⁴⁷⁾.

Ces réactions peuvent évidemment intervenir au cours d'une polycondensation. De plus, peuvent avoir lieu :

a) des cyclisations, soit par condensation de deux extrémités acides en une dicétopipérazine :



soit par formation en anneau du type de celle indiquée par Karrer ⁽⁴⁸⁾.

⁽⁴⁴⁾ DAUVILLIER, *L'origine photochimique de la vie*, Masson et C^{ie}, éditeurs.

⁽⁴⁵⁾ V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, **13**, 82.

⁽⁴⁶⁾ V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, **13**, 85 et 86.

⁽⁴⁷⁾ GAWRILOW et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5^e série, **5**, 442.

⁽⁴⁸⁾ KARRER, *Helvet. Chim. Act.*, 1924, **7**, 767 et 1926, **9**, 337.



b) des réticulations par formation d'amide secondaire, formation dont nous avons étudié le mécanisme en détail à propos de la polycondensation en masse. On serait tenté d'expliquer l'excès de groupes aminés par rapport aux groupes acides par le blocage de ces derniers dans un groupe amide secondaire.

Voyons pourquoi ce phénomène de réticulation devrait être en réalité de faible importance lors de la polycondensation en solution.

Nous avons vu que, lors de leur polycondensation en masse, l'amino-11 undécanoïlglycine et l'amino-11 undécanoïlsarcosine se comportent d'une manière différente; le premier conduisant seul à un polycondensat réticulé. Nous avons attribué cette différence à la présence des fonctions amides N substituées du dérivé de la sarcosine.

Nous avons cependant pour ce dernier noté un excès notable de groupes aminés par rapport aux groupes carboxyliques libres.

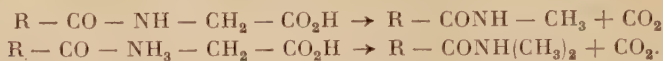
Au contraire, lors de leur polycondensation en solution les deux mêmes amino acides présentent un comportement très analogue, ce qui montre que, dans ce cas, le phénomène de réticulation ne doit jouer ni pour l'un, ni pour l'autre, et que seules interviennent des réactions de dégradation probablement d'un autre type.

Il est très intéressant de constater que l'acide glycyllamino-11 undécanoïque et l'amino-11 undécanoïlglycine ou l'amino-11 undécanoïlsarcosine donnent lieu aux mêmes réactions de dégradation dont nous avons mesuré les effets par dosage des amines volatiles et de l'excédent de groupes basiques existant sur le polymère. La seule différence est que ces phénomènes sont plus accentués pour le premier que pour les deux autres.

L'excédent des groupes basiques ne peut s'expliquer par une simple réaction de décarboxylation dans le cas de l'acide glycyllamino-11 undécanoïque, puisque cette réaction ne se produit pas pour l'acide amino-11 undécanoïque. Il faut donc qu'intervienne un blocage de ces groupes, par exemple, par réaction sur des amines libres ou certains groupes de nature inconnue, formés au cours de la polycondensation, groupes qui conserveraient un caractère basique faible. Cette hypothèse serait en accord avec les remarques faites à propos de la forme des courbes de dosage conductimétrique.

La formation de dicétopipérazines, formation qui pourrait expliquer la disparition des groupes carboxyliques de l'amino-11 undécanoïlglycine est peu probable du fait de l'identité de comportement de ce dérivé et de son homologue provenant de la sarcosine, qui ne peut, lui, donner lieu à cette réaction. Par contre, une simple décarboxylation

pourrait ici se produire sans qu'il y ait pour cela rupture de la liaison amide :



La transformation des amides produites pourrait en outre participer, mais dans une faible mesure seulement, en dégagement de base volatile car, selon Davidson, le chauffage d'une amide pendant 3 à 5 heures produit un équivalent d'amine inférieure à 1 p. 100 des molécules mises en jeu.

Ici encore le blocage des fonctions acides libres sur des groupes inconnus résultant de réactions de dégradation est possible. La formation de ces groupements est certainement en corrélation avec l'apparition générale de la coloration jaune à brun qui accompagne dans tous les cas la polycondensation et le polymère lorsqu'on le sépare du solvant. Nous nous garderons de spéculations trop poussées car les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne permettent pas d'aboutir actuellement à des conclusions définitives. Mais ces premiers résultats peuvent servir de point de départ pour une étude plus complète.

CONCLUSIONS

La préparation de dimères du type dipeptide comprenant 1 molécule d'acide amino-11, undécanoïque et de glycine ou de sarcosine nous a conduit à mettre en évidence un certain nombre de propriétés des composés intermédiaires que nous avons eu l'occasion de rencontrer.

Nous avons étudié successivement la préparation de dérivés phtalylés peptidiques, leur dosage, la structure des complexes de Barber et Wragg, leur décomposition, la séparation des dimères et quelques-unes de leurs propriétés.

Nous avons constaté l'influence du voisinage d'une fonction amide sur la force de la fonction acide d'un dimère du type peptide. Les études de conductivité dans le mélange métacrésol toluène ont confirmé ces observations et ont montré de même l'influence du voisinage de la fonction amide et d'une fonction amine. Nous avons été conduit à distinguer l'acide glycyllamino-11 undécanoïque et l'acide amino-11 undécanoïque, peu ionisés en solution, des deux acides dimères amino-11 undécanoïlglycine et amino-11 undécanoïl sarcosine fortement ionisés.

La polycondensation des Ω -amino acides dimères a été réalisée en solution dans le mélange métacrésol toluène, milieu solvant et ionisant, de manière à abaisser la température de réaction tout en faisant disparaître l'eau de polycondensation du milieu réactionnel.

L'avancement de la polycondensation est une fonction biunivoque de la résistivité du milieu. L'étude de la variation de cette résistivité, en corrélation avec les dosages de groupes terminaux, montre que les degrés de polycondensation observés sont d'autant plus élevés que les acides sont plus ionisables.

La polycondensation d'amino-11 undécanoïlglycine à 183°, température à laquelle la transamidification est encore négligeable, conduit comme nous l'escomptions à un polyamide de point de fusion supérieur à celui du polyundécanamide ; ce polyamide nouveau se décompose par fusion ce qui restreint considérablement ses possibilités techniques.

Au cours de la polycondensation, se produisent des réactions parasites causées par l'élévation de la température. En particulier nous avons noté un dégagement d'amine ainsi qu'un excès des groupes basiques sur les groupes acides libres du polycondensat précipité. Les réactions parasites sont évidemment liées à la fragilité des groupes α -aminés.

On ne peut qu'admirer l'habileté de la nature qui réussit à enchaîner un nombre parfois très grand de variétés d' α -amino acides dans un ordre bien déterminé, que ce soit pour préparer un polyamide en longue chaîne à motifs alternés comme la soie, ou un enchaînement cyclique à grand nombre d'amino acides ayant une fonction biologique bien définie. La réalisation de ces synthèses peptidiques au sein des êtres vivants doit exiger des conditions très strictes. En particulier, ces condensations ont lieu en milieu aqueux dont le pouvoir ionisant est exceptionnellement élevé, et à température ordinaire, condition essentielle de stabilité des enchaînements réalisés ; ces condensations nécessitent des catalyseurs complexes tout à fait spéciaux à action spécifique. Le fait que nous nous trouvions écarté de ces conditions suffit à expliquer la difficulté que nous avons rencontrée pour réaliser un enchaînement régulier pourtant très simple de deux amino acides.

*(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
10, rue Vauquelin, Paris V^e).*



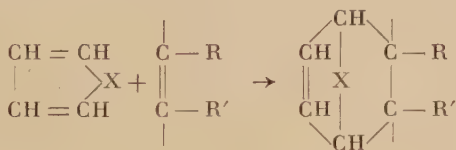
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ANHYDRIDE ENDOXO-3,6 Δ_1 TÉTRAHYDROPH TALIQUE (*)

Par JEAN JOLIVET

INTRODUCTION

O. Diels et K. Alder et, après eux, de très nombreux chimistes ont montré que l'addition à un diène conjugué linéaire d'un composé appelé philodiène, possédant une double ou une triple liaison activée, donne un dérivé du cyclohexène ou du cyclohexadiène.

Cette réaction a été généralisée en utilisant, comme diènes conjugués, certains dérivés cycliques hydrocarbonés ou oxygénés, ce qui provoque la formation de ponts « méthylènes » ou « oxo ».



$\text{X} = (\text{CH}_2)_n, \text{O}, \text{etc.}$

Les dérivés « endoxo » formés avec le furanne sont des corps peu stables, thermolabiles, se décomposant à température peu élevée en redonnant leurs composants.

K. Alder fait remarquer à ce sujet ⁽¹⁾ qu'en série furannique toute synthèse diénique doit être effectuée à la température la plus basse

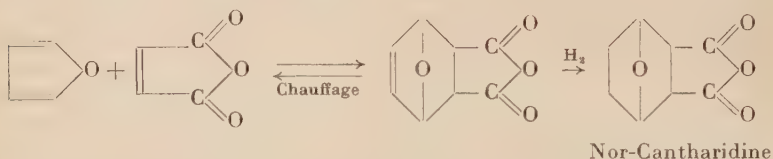
(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 10 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(1) K. ALDER, *Newer methods of preparative organic Chemistry*. Intersc. Publ. Inc., New York, 493.

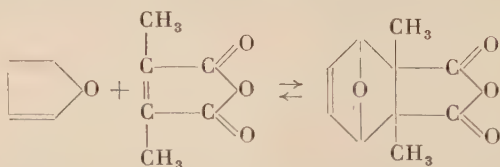
possible et que cette température ne devra jamais dépasser 100°-120°, même dans le but d'accélérer ou de faciliter la réaction. Ceci nécessite l'emploi d'un solvant approprié au sein duquel « l'adduct » cristallisé se sépare avec un rendement en général quantitatif. L'instabilité de « l'adduct » disparaît si les doubles liaisons sont hydrogénées.

De nombreux philodiènes ont été condensés avec le furanne : anhydride maléique, acide (et diester méthylique) acétylène dicarboxylique, quinones, acroléine, esters cinnamiques, etc... Parmi ceux-ci, l'anhydride maléique et les dérivés de l'acide acétylène dicarboxylique réagissent le plus facilement ⁽²⁾ ⁽³⁾.

Dans le cas particulier de la condensation du furanne avec l'anhydride maléique, on obtient l'anhydride cis endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophtalique, que toute élévation de température scinde en ses composants. Mais cet adduct instable peut fixer catalytiquement l'hydrogène et la norcantharidine obtenue est stable.



Fait curieux, l'anhydride maléique diméthylé ou anhydride pyrocinchonique, tout comme le maléate de méthyle, ne réagit pas ⁽²⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ sur le furanne, bien que l'étude de la réaction ait été effectuée avec grand soin pour synthétiser la cantharidine elle-même. La réaction semblerait être équilibrée et l'équilibre se déplace vers la scission du produit d'addition à la température juste nécessaire à sa formation :



Cette conclusion est vérifiée par la constatation que la cantharidine naturelle, chauffée en présence de palladium, est décomposée en furanne et anhydride pyrocinchonique ⁽⁵⁾.

Tous ces produits d'addition « endoxo » si fragiles peuvent être au point de départ de nombreuses transformations et, si leur étude a été

⁽²⁾ DIELS et ALDER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1929, **62**, 554.

⁽³⁾ DIELS et ALDER, *Ann. Chem.*, 1931, **490**, 243.

⁽⁴⁾ DIELS et OLSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1940, **156**, 314.

⁽⁵⁾ BRUCHHAUSEN et BERSCH, *Arch. Pharm.*, 1928, **266**, 697.

peu poussée, les nouvelles ressources données au chimiste, tant par l'emploi de la réduction par les hydrures mixtes que par l'hydrogénation à l'aide du Ni de Raney, nous ont conduit à apporter notre contribution en ce domaine.

Nous avons donc, en améliorant les conditions d'expérience, préparé l'anhydride *cis* endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique, qui sera la matière première de départ de notre travail. Jusqu'à ce jour, seule l'addition sur la double liaison de l'hydrogène et de l'acide hypobromeux avait été essayée ⁽³⁾ ⁽⁶⁾.

Nous nous sommes proposé de fixer les halogènes, l'acide hypochloreux et d'oxyder la double liaison en α -glycol. L'action des réactifs envisagés donne naissance à toute une série d'anhydrides et, par conséquent, de diacides correspondants, ayant leurs fonctions en γ l'une par rapport à l'autre, comme l'anhydride ou l'acide *o*-ph talique. Une parenté de réactions s'établira alors. L'action de l'urée et des amines nous conduira à des imides simples et N-substitués; l'action des phénols permettra d'obtenir des composés analogues aux ph taléines.

Sur l'anhydride *cis* endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique, sur son produit d'hydrogénation (nor-canthalidine), ou encore sur les anhydrides ou acides déjà mentionnés, l'action des alcools ou des sulfates d'alcoyles ouvrira la voie aux esters acides et neutres réductibles par les hydrures métalliques mixtes.

Cette complexité apparente nous obligera à établir des chaînes de réactions que des tableaux, nous l'espérons, rendront plus claires.

Après avoir, dans une partie préliminaire, donné la meilleure préparation de l'anhydride (et de l'acide) endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique et des produits d'hydrogénation catalytique, nous diviserons notre travail en quatre parties :

I. — Dérivés halogénés et hydroxylés de l'anhydride et de l'acide endoxo-3,6 hexahydroph talique.

II. — Esters acides et neutres des acides endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique et hexahydroph talique.

III. — Réduction des esters neutres par LiAlH_4 .

IV. — Comparaison de certaines propriétés de la nor-canthalidine et de l'anhydride ph talique.

Préparation des matières premières. — L'anhydride (*cis*)^o endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique, provenant de l'action de l'anhydride maléique en solution dans l'éther sur le furanne, a été préparé

(³) WODWARD et Harold BEAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1161.

N. B. — Les produits étudiés sont, comme la canthalidine bien qu'à des degrés plus ou moins marqués, des *vésicants* qu'il faudra manipuler avec la plus grande prudence.

pour la première fois par Diels et Alder ⁽²⁾ en 1929. Il se présente en beaux cristaux fondant à 125°-126°, peu solubles dans l'eau et la plupart des solvants usuels. Pour pulvériser ce produit très vésicant, il faut se protéger les mains et le visage. Instable à la chaleur, cet anhydride se scinde en ses composants dès 60°.

L'acide (*cis*) endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique peut être préparé de plusieurs manières :

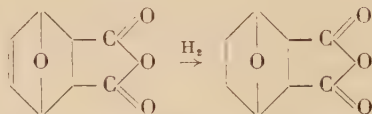
a) Suivant la technique de Diels et Alder, on additionne le furanne à l'anhydride maléique en solution dans l'eau ⁽³⁾ ⁽⁶⁾. Mais le furanne, peu soluble dans l'eau, provoque la formation de deux phases. Il faut agiter mécaniquement. L'addition n'est complète qu'au bout de quelques jours et le rendement atteint au maximum 75 p. 100.

b) On peut chauffer vers 60°, avec précaution ⁽³⁾, une solution aqueuse de l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique. Mais les risques effectifs de décomposition sous l'action de la chaleur abaissent le rendement de la réaction.

c) Nous avons employé une méthode plus simple en effectuant l'hydrolyse à froid. L'anhydride, dissous dans l'eau, est laissé deux jours au repos. Le rendement est quantitatif et, dans la plupart des réactions, on pourra employer telle quelle cette solution d'acide.

Dans tous les cas on obtient, après évaporation de l'eau sous vide, l'acide qui cristallise en lamelles avec une molécule d'eau, fondant à 135° et décomposables à la chaleur.

La nor-canthalidine (anhydride *cis* endoxo-3,6 hexahydrophthalique) est préparée par hydrogénation catalytique de l'anhydride correspondant :



Cette hydrogénation peut être effectuée sur palladium ⁽⁶⁾, sur nickel ou cobalt sous pression ⁽⁷⁾, sur nickel de Raney sous pression normale et à la température ambiante ⁽⁸⁾.

R. Paul a comparé les vitesses d'hydrogénation du produit d'addition furanne-anhydride maléique en solution dans l'acétate d'éthyle, par le palladium et le nickel de Raney. La vitesse d'hydrogénation est deux fois plus rapide avec le palladium.

M. Lamant a préparé un nickel de Raney en changeant les conditions d'expérience : l'alliage Ni-Al est traité par la soude à 500 g/litre. Toute la préparation a lieu à froid et le nickel est conservé dans l'eau et non plus dans l'alcool.

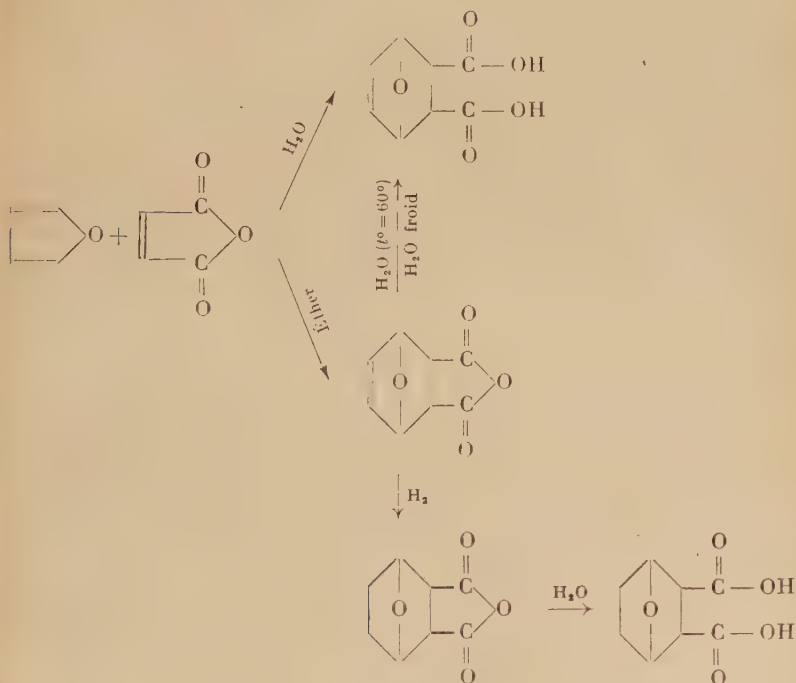
⁽⁷⁾ John F. OLIN, U. S. 2 550 494, 24 avril 1951.

⁽⁸⁾ R. PAUL, Bull. Soc. Chim., 1940, 7, 296.

En utilisant ce nickel, nous avons constaté que la vitesse d'hydrogénation est sensiblement celle obtenue avec le palladium, mais la courbe que nous obtenons est une fonction exponentielle, comme celle décrite par R. Paul, tandis que celle de l'hydrogénation avec le palladium est du type différentielle du premier ordre.

L'anhydride *cis* endoxo-3,6 hexahydrophthalique cristallise en belles lamelles fondant à 116°-117°. Plus vésicant que l'anhydride *cis* endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique, il est stable à la chaleur.

La fonction anhydride est facilement hydrolysée par chauffage à l'ébullition avec l'eau. L'acide (*cis*) endoxo-3,6 hexahydrophthalique fond à 122°-123° et cristallise avec une molécule d'eau.



Partie expérimentale.

Préparation du furanne. — Le furanne, liquide très volatil bouillant à 32°, est obtenu par décarboxylation à 200° de l'acide furoïque en présence de sulfate de cuivre anhydre ⁽⁹⁾.

⁽⁹⁾ H. GILMAN et M. B. LOUSINIAN, *Rec. Trav. chim. P. B.*, 1933, **59**, 156.

L'appareil se compose d'un ballon « A » de deux litres à une tubulure latérale ; celle-ci est munie d'un thermomètre dont le réservoir plonge dans la masse en réaction. Dans le col du ballon on place un tube « B » en pyrex de 25 mm de diamètre et de 48 cm de hauteur portant, à sa partie supérieure, une tubulure latérale « C » que l'on fait déboucher dans un deuxième ballon de deux litres à large col « D », à 1/2 cm au-dessus d'une solution saturée de potasse maintenue à 40° par un bain-marie. Un tube en U relie le ballon « D », par l'intermédiaire d'un réfrigérant, à un ballon à distiller « E » de 125 cm³ plongé dans un mélange glace-sel.

Pour faire retomber l'acide furoïque qui a tendance à se sublimer, le tube à dégagement « B » est muni d'un système d'agitation verticale, formé d'une spirale de cuivre traversant, dans un tube en verre, un bouchon de liège fermant le tube « B ». Pour permettre le mouvement de va-et-vient tout en maintenant l'étanchéité, le tube en verre est terminé par un tube en caoutchouc de 10 cm ligaturé sur le fil de cuivre.

160 g d'acide furoïque brut, mélangés intimement à 1 g de sulfate de cuivre anhydre, sont introduits dans le ballon « A ». Tout en agitant, on élève progressivement la température ; le furanne commence à se dégager lorsque la température atteint 180°.

On maintient la température aux environs de 200°. Il ne faut pas dépasser 220° afin d'éviter, malgré l'agitation, l'obstruction due à la sublimation.

On obtient, en une heure, environ 60 g de furanne qu'on sèche sur CO₃K₂.

Le rendement moyen est de 60 p. 100 et il est obtenu grâce à une agitation régulière.

Anhydride cis endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophtalique. — Dans un ballon de deux litres contenant 85 g (M) d'anhydride maléique pulvérisé dissous à 35° dans 500 cm³ d'éther anhydre, on introduit 60 g (M + 5 p. 100) de furanne. On bouche le ballon, on agite, le milieu devient jaune citron. Après quelques heures, de beaux cristaux apparaissent. La cristallisation est complète au bout de plusieurs semaines. La réaction est sensiblement quantitative si le furanne a été redistillé avant son emploi. Le produit obtenu fond à 126°.

Acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophtalique. — 10 g d'anhydride cis endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophtalique finement pulvérisé (cette pulvérisation doit être effectuée mains et visage protégés) sont mis dans un erlenmeyer avec 100 cm³ d'eau ; on agite de temps en temps pour hâter la dissolution. Au bout de deux jours, on obtient une solution de l'acide. L'évaporation de quelques centimètres cubes donne un produit fondant à 134°.

Anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique. — 30 g d'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en suspension dans 200 cm³ d'acétate d'éthyle sont hydrogénés sous pression normale en présence de nickel de Raney. L'hydrogénation dure 37 minutes et 4,025 litres d'hydrogène sont absorbés (théoriquement : 4,50 litres).

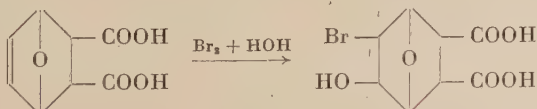
On filtre le nickel après avoir chassé le plus possible d'acétate d'éthyle. On laisse cristalliser. On obtient ainsi 25 g de nor-cantharidine. Rendement : 82 p. 100.

CHAPITRE I

Dérivés halogénés et hydroxylés de l'anhydride (et de l'acide) endoxo-3,6 hexahydrophthalique.

La liaison éthylénique de l'anhydride et de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique garde toutes ses propriétés additives. Les halogènes, les acides hypohalogéneux, les oxhydriles doivent se fixer très facilement et les dérivés obtenus pourront se prêter à quelques transformations, grâce à la réactivité des halogènes et des oxhydriles et aux propriétés des fonctions anhydride et acide.

Ces dérivés ont été peu étudiés. Diels et Alder (³), après avoir hydrolysé à chaud l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique, refroidissent la solution à 0° et additionnent le brome. La présence d'eau permet la fixation des éléments de l'acide hypobromeux. L'acide endoxo-3,6 hydroxy-4 bromo-5 hexahydro *o*-phthalique (F. 205°) précipite immédiatement. Cet acide peut d'ailleurs être obtenu, comme nous l'avons constaté, en faisant agir le brome, soit sur le produit d'addition du furanne avec l'anhydride maléique hydrolysé à température ambiante, soit sur le condensat du furanne avec une solution aqueuse d'anhydride maléique. Une température aussi basse que possible favorise le meilleur rendement.



La bromohydrine de l'acide endoxo-3,6 dihydro-4,5 hexahydro-*o*-phthalique, chauffée à 100° dans le vide phosphorique, se transforme en bromolactone, par déshydratation entre les fonctions acide et alcool

placées en position 1-4 et l'ester méthylique de la fonction acide libre peut être obtenu, soit par action du diazométhane, soit par action de l'alcool méthylique en présence de ClH gazeux. Cette bromolactone, dont le point de fusion n'était pas indiqué mais que nous avons déterminé (F. 203°), peut être isomérisée en trans-bromolactone (F. 231°) ⁽³⁾ par action de BrH à 100° en solution acétique. Son ester méthylique fond à 140°.

Une autre bromolactone, décrite par Woodward et Harold Bear ⁽⁶⁾, a été préparée en dissolvant l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique dans une lessive de soude à 3 p. 100 et en additionnant le brome sur cette solution refroidie à — 18°. Le point de fusion de ce nouveau corps (F. 153°) ne correspond pas à ceux déjà indiqués et l'ester méthylique est instable.

Ces résultats montrent la complexité du problème dont la solution dépend de nombreux facteurs : milieu, température, isomérisie... Ils nous permettent de dégager quelques conclusions qui orienteront les expériences à faire :

— hydrolyse facile de la fonction anhydride et, par conséquent, impossibilité de conserver cette fonction lorsqu'une réaction est faite en présence d'eau ;

— lactonisation plus ou moins facile, suivant les atomes substitués en α de la fonction hydroxyle.

Récemment, K. Diels et F. K. Broskhofen ⁽¹⁰⁾ ont additionné à froid le brome en milieu acétique dilué, pour éviter la formation d'acide hypobromeux et ne fixer que la molécule de brome sur l'anhydride chloro-2 endométhylène-1,4 cyclohexène-5. L'application de cette méthode nous a permis, avec l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en solution dans un mélange d'eau et d'acide acétique, de préparer l'acide cis endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydro o-phthalique, cristallisant avec une molécule d'eau.

Les réactions effectuées avec le brome ont été essayées avec le chlore. Les résultats ne sont pas toujours comparables. L'addition de chlore à — 18° sur l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en solution dans l'acide acétique dilué donne bien l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydro o-phthalique cristallisant avec une molécule d'eau et dont l'anhydride est facilement préparé par action du chlorure d'acétyle sur le diacide. Cet anhydride dichloré avait été obtenu par Melnikov ⁽¹¹⁾, en faisant agir le chlore sur la nor-canharidine en solution dans le chloroforme, mais le point de fusion indiqué (161°) était un peu inférieur à celui que nous avons trouvé (163°).

Cependant, en additionnant le chlore sec sur l'anhydride endoxo-3,6

⁽¹⁰⁾ K. DIELS et F. K. BROSKHOFFEN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1954, **87**, 167.

⁽¹¹⁾ MELNIKOV et KRAFT, *J. gen. Chem. (U. R. S. S.)*, 1956, **26**, 227.

Δ_4 tétrahydroph talique en suspension dans le chloroforme, nous avons isolé le même anhydride dichloré, mais le manque de solubilité de l'anhydride dans le chloroforme, qui oblige à en employer une très forte quantité dans la réaction, nous fait préférer la technique de la transformation de l'acide en anhydride, dont le rendement est d'ailleurs très acceptable (48 p. 100).

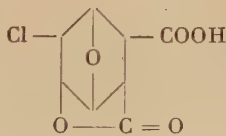
L'action du chlore sur une solution aqueuse refroidie à 0° d'anhydride endoxo 3,6 Δ_4 tétrahydroph talique donne des résultats bien différents de ceux obtenus avec le brome. Les éléments de l'acide hypochloreux s'additionnent sans que l'on puisse isoler le produit formé, car spontanément il se lactonise. En effet, les seuls produits isolés correspondant à la formule brute $C_8H_7ClO_5$ établie par dosage peuvent être :

— soit l'anhydride endoxo-3,6 chloro-4 hydroxy-5 hexahydroph talique (I) ;

— soit la lactone de l'acide endoxo-3,6 chloro-4 hydroxy-5 hexahydroph talique (II) :



(I)



(II)

La formule (I) n'est pas compatible avec la présence d'eau dans la réaction et le produit, chauffé à ébullition avec l'eau, conserve le même point de fusion. La forme lactonique (II) peut, au contraire, être dosée volumétriquement par la soude. Le dosage libère la fonction alcool et la présence de l'ion Cl^- peut alors être décelée par action d'une solution de nitrate d'argent.

L'impossibilité où nous nous sommes trouvés de préparer l'acide endoxo-3,6 dihydroxy-4,5 hexahydro *o* ph talique à partir des dérivés mono- et dihalogénés nous a obligé à synthétiser directement le dérivé dihydroxylé par l'action de l'eau oxygénée en présence d'acide formique sur le dérivé d'addition du furanne avec l'anhydride maléique, suivant la méthode de A. Roebock et H. Adkins ⁽¹²⁾.

La faible réactivité des oxhydriles alcooliques de ce composé symétrique peut être attribuée à des raisons stéréochimiques (formes endo et exo). Les tentatives d'estérification par les acides et leurs dérivés ont échoué. Déjà, malgré l'excès d'acide formique employé dans la réaction de préparation de Roebock, aucun ester formique n'a été isolé, ni même dosé volumétriquement après saponification ; nous avons essayé, sans succès, de préparer les esters acétiques et nitrobenzoïques et les

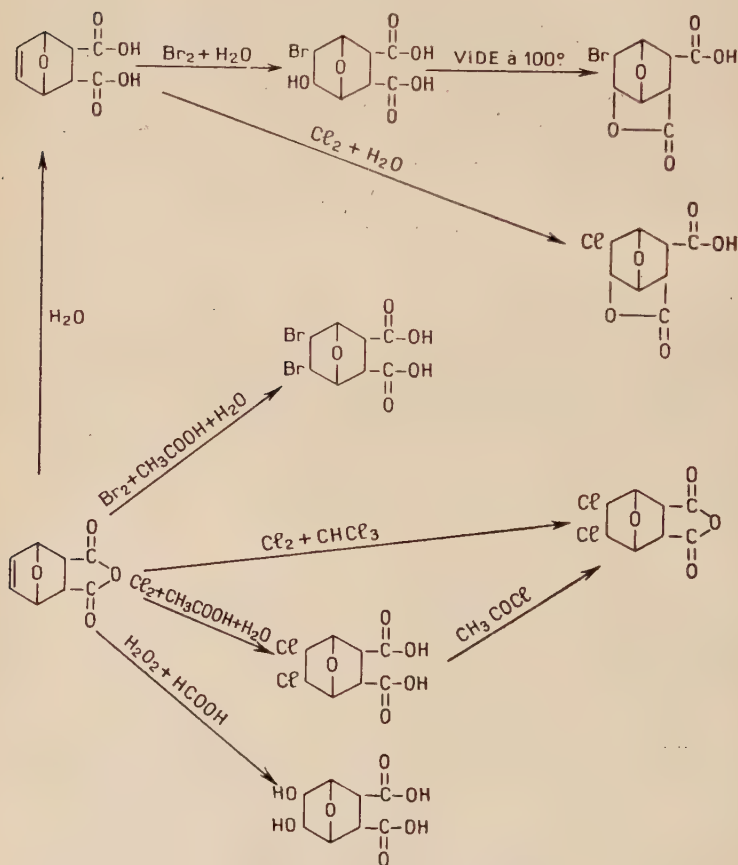
(12) A. ROEBOCK et H. ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, 4041.

phényl- et naphtyluréthanes. L'essai d'estérification de la fonction alcool secondaire de l'acide endoxo-3,6 hydroxy-4 bromo-5 hexahydrophthalique qui se lactonise pourtant facilement a échoué.

Seules les réactions qualitatives concernant les diols α -bisecondaires ont pu être appliquées, mais les produits de dégradation n'ont pu être isolés. L'oxydation par le tétracétate de plomb ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ou l'acide periodique ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ fournit des tests positifs.

Le chauffage du diol dans le vide phosphorique à 100° ne change pas

TABLEAU A



⁽¹³⁾ CRIEGEE, KRAFT et RANK, *Ann. Chem.*, 1933, **507**, 159.

⁽¹⁴⁾ BAER, GROSHENTZ et FISCHER, *Ann. Chem.*, 1939, **61**, 2607.

⁽¹⁵⁾ MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 683.

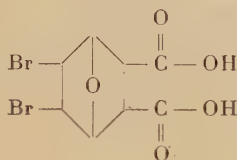
⁽¹⁶⁾ FLEURY, *C. R. Acad. Sci.*, 1933, **196**, 1416.

le point de fusion et l'échec de la lactonisation s'explique sans doute par la forme « exo » du diacide diol.

Tous les acides halogénés ou hydroxylés peuvent être dosés par la soude en présence de phtaléine ; de plus, on a constaté que les diacides symétriques cristallisent avec une molécule d'eau, tandis qu'une dissymétrie de la molécule fait disparaître cette eau de cristallisation.

Partie expérimentale.

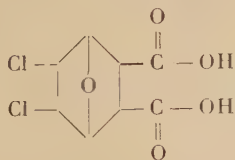
Acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydroph talique ($C_8H_8Br_2O_5$) :



Dans un flacon de 1 litre, on introduit avec précaution (vésicant) 40 g d'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique finement pulvérisé et 600 cm³ d'une solution aqueuse d'acide acétique à 50 p. 100. Sans attendre la dissolution totale qui est assez lente, on ajoute 40 g de brome en solution dans 400 cm³ d'acide acétique. On agite de temps en temps. Au bout de 48 heures de contact, le liquide est devenu jaune pâle. La plus grande partie du solvant est distillée sous vide et, par refroidissement, le résidu se prend en masse. On l'essore, on le lave avec un peu d'eau pour éliminer l'acide acétique. On obtient 58 g de fins cristaux, que l'on recristallise dans cinq fois leur poids d'eau et les eaux mères de recristallisation abandonnent, plus tard, de fines paillettes contenant une molécule d'eau de recristallisation. Le produit est stable à la chaleur. Il fond à 168°. Rendement : 66,5 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 26,60 ; H, 2,80 ; Br, 43,10. — Calc. : C, 26,50 ; H, 2,79 ; Br, 44,20.

Acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydroph talique ($C_8H_8Cl_2O_5$) :



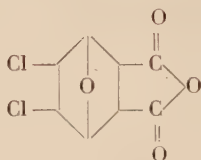
En suivant la même technique, à partir de 30 g d'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique dans 450 g d'une solution aqueuse à 50 p. 100 d'acide acétique et en faisant arriver un courant de chlore

jusqu'à ce que l'augmentation de poids du ballon corresponde à la quantité théorique de chlore absorbé, on obtient 25 g d'un produit blanchâtre qui précipite au cours de l'opération et 8 g d'un produit pulvérulent obtenu par évaporation sous vide du filtrat.

Ces cristaux sont solubles dans l'acide acétique et la plupart des solvants usuels, mais insolubles dans le tétrachlorure de carbone; ils recristallisent avec une molécule d'eau dans leur volume d'eau et fondent à 181°. Rendement : 72 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 36,25 ; H, 3,75 ; Cl, 25,25. — Calc. : C, 35,29 ; H, 3,67 ; Cl, 25,73.

Anhydride endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique ($C_8H_6Cl_2O_4$) :



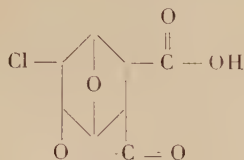
a) *A partir de l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique.* — On chauffe à reflux, dans un ballon de 50 cm³, 5 g d'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique séché à l'étuve à 100°, avec 15 g de chlorure d'acétyle fraîchement distillé. Au bout de 3 heures, la solution, refroidie dans un bécber, abandonne de fins cristaux qui, essorés et lavés à l'éther, donnent 3,5 g d'un produit fondant à 163°. Le rendement est de 72 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 40,44 ; H, 2,65 ; Cl, 29,82. — Calc. : C, 40,50 ; H, 2,50 ; Cl, 30,00.

b) *A partir de l'anhydride cis endoxo-3,6 Δ₄ tétrahydrophthalique.* — Dans un ballon de 125 cm³, à une tubulure, 2 g d'anhydride cis endoxo-3,6 Δ₄ tétrahydrophthalique (vésicant) finement pulvérisé sont mis en suspension dans 30 cm³ de chloroforme. Le ballon étant refroidi par un mélange glace-sel et agité mécaniquement, le passage d'un courant de chlore jusqu'à augmentation de 1 g du poids du ballon provoque la précipitation d'un produit blanc qui fond à 160°-161°. Le rendement est de 48 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 40,37 ; H, 2,45 ; Cl, 29,70. — Calc. : C, 40,50 ; H, 2,50 ; Cl, 30,00.

Lactone de l'acide endoxo-3,6 hydroxy-4 chloro-5 hexahydroph talique ($C_8H_7ClO_5$) :

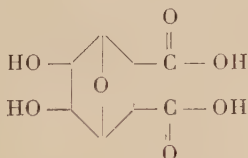


Une solution d'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique préparée à froid à partir de 20 g d'anhydride cis endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique dans 200 cm³ d'eau est mise dans un ballon d'un litre à une tubulure refroidi dans de l'eau glacée. En agitant mécaniquement, on fait arriver lentement un courant de chlore. Un précipité blanc ne tarde pas à se former. Quand cette précipitation est achevée, le produit est essoré sur Buchner, lavé à l'eau et séché. On obtient ainsi avec un rendement de 67 p. 100, 18 g d'un produit recristallisable dans l'alcool méthylique ou dans l'eau. F. 218°.

Le composé se présente sous forme de fins cristaux, solubles dans la plupart des solvants, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone et l'acétate d'éthyle, insolubles dans le benzène. Il ne précipite pas le nitrate d'argent en milieu nitrique.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 43,65 ; H, 3,10 ; Cl, 15,75. — Calc. : C, 43,92 ; H, 3,20 ; Cl, 16,24.

Acide endoxo-3,6 dihydroxy-4,5 hexahydroph talique ($C_8H_{10}O_7$) :



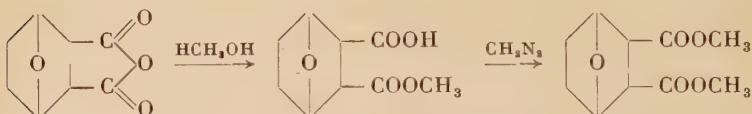
Dans un erlenmeyer contenant 10 g d'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique (vésicant) finement pulvérisé, on introduit 15 g de perhydrol à 110 volumes et 5 cm³ d'acide formique. On agite de temps à autre ; l'anhydride se dissout peu à peu. La réaction est exothermique ; peu à peu un produit cristallisé se sépare et précipite au fond de l'erlenmeyer. On l'essore après 24 heures de repos et on le recristallise dans l'alcool méthylique ; on obtient de fines aiguilles fondant à 230°. Rendement : 60 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 44,55 ; H, 4,45. — Calc. : C, 44,40 ; H, 4,62.

CHAPITRE II

Esters acides et neutres
des acides endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophtaliques
et endoxo-3,6 hexahydrophtaliques

Dans la série de la nor-cantharidine, plusieurs essais d'estérification ont déjà été décrits. En chauffant pendant une heure à reflux, l'anhydride cis endoxo-3,6 hexahydrophtalique avec l'alcool méthylique, Diels et Alder ⁽²⁾ ont isolé l'ester acide de méthyle, transformé ensuite, par action du diazométhane, en ester méthylique, très vésicant (F. 80°-85°).



Ce diester, chauffé en présence d'amidure de sodium, s'isomérise en dérivé trans, d'où l'on peut, par saponification, préparer le *trans*-acide endoxo-3,6 hexahydro *o*.phtalique (F. 179°).

Suivant la méthode de Diels et Alder, nous avons préparé l'ester acide d'éthyle de la nor-cantharidine. Mais son essai de transformation en ester neutre de méthyle et d'éthyle, par action du sulfate de méthyle, a donné, par méthanolyse, le diester neutre méthylique.

En opérant en présence d'acide benzenesulfonique, Melnikov ⁽¹¹⁾ a pu préparer, par action des alcools sur la nor-cantharidine, les esters neutres propylique, isopropylique, amylique et butylique, mais il n'a pas cherché à isomériser ces produits.

Tous ces esters acides et neutres dont les positions 4 et 5 sont substituées par des atomes d'halogènes ou des groupements hydroxyle, devaient pouvoir être préparés. Afin d'y parvenir, plusieurs voies étaient possibles :

- estérification d'anhydrides ou d'acides porteurs de ces atomes et groupements (Méthode I) ;
- transformation d'esters acides ou neutres en dérivés disubstitués correspondants (Méthode II).

La méthode I n'a pas donné de bons résultats. En chauffant l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydro *o*.phtalique avec l'alcool méthyli-

que, on obtient un produit visqueux qui, distillé sous vide, perd de l'acide bromhydrique et se résinifie. L'essai d'estérification de l'acide endoxo-3,6 bromo-4 (ou chloro-4) hydroxy-5 hexahydro *o*.phthalique par les alcools méthylique et éthylique en présence de benzène et d'acide sulfurique, a été voué à l'échec.

Par contre, la méthode II donne de bons résultats. Déjà, l'addition d'halogènes sur des esters non saturés avait été effectuée avec succès par Diels et Sigurd ⁽¹⁷⁾. Chauffant longuement un mélange de furanne et d'ester diméthylique de l'acide acétylène dicarboxylique en solution dans le chloroforme et faisant ensuite tomber lentement à froid le brome en solution chloroformique, ces auteurs ont isolé le diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 tétrabromo-1,2,4,5 hexahydro *o*.phthalique (F. 220°). Un essai de déshalogénation de ce produit a donné un dérivé dibromé dont la structure n'a pu être démontrée.

Pour suivre cette voie, le problème principal est donc la préparation des esters acides et neutres de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydro *o*.phthalique. Nous avons déjà indiqué la facilité de rupture du produit d'addition du furanne sur l'anhydride maléique. L'élévation de température nécessaire pour l'estérification par les alcools, rend alors le problème très délicat.

Esters acides. — Les essais tentés pour la formation des esters acides ont échoué. Après avoir évaporé à froid l'excès d'alcool méthylique ou éthylique mis en réaction avec l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique, on obtient un produit visqueux non cristallisable et l'essai de distillation sous un vide de 1 mm fournit un produit liquide qui abandonne des cristaux d'anhydride maléique. Le liquide restant est le maléate acide de méthyle ou d'éthyle.

On admet qu'au cours du chauffage avec l'alcool, l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique s'est scindé en furanne et anhydride maléique et ce dernier serait seul estérifié en maléate acide.

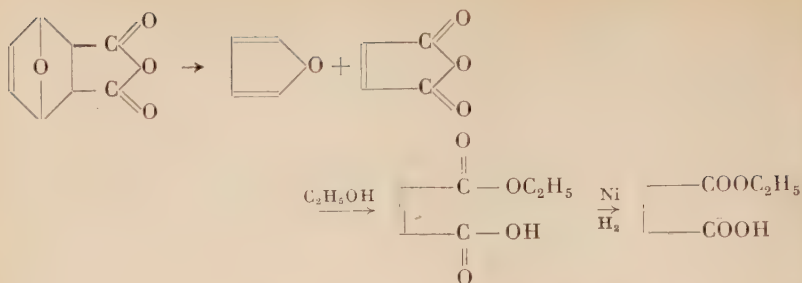
D'ailleurs le maléate acide de méthyle est un produit peu stable, non isolé à l'état pur ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ et se décomposant à la distillation en alcool méthylique, anhydride maléique et maléate de méthyle. Ce processus de décomposition est d'autant plus vraisemblable que l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney du liquide obtenu après chauffage de l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique avec l'alcool éthylique, permet d'isoler du succinate d'éthyle ⁽²⁰⁾. Ceci s'expliquerait donc par les réactions suivantes :

⁽¹⁷⁾ O. DIELS et SIGURD, *J. Prakt. Chem.*, 1940, **156**, 285.

⁽¹⁸⁾ SUDBOROUGH et ROBERT, *J. Chem. Soc.*, 1905, **87**, 1844.

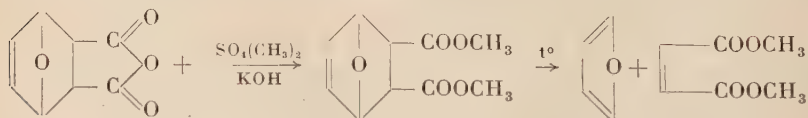
⁽¹⁹⁾ THOMAS et SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 327.

⁽²⁰⁾ CONTZEN et CROWET, *Bull. Soc. Chim. belge*, 1926, **35**, 165.



Esters neutres méthyliques. — Pour préparer les esters neutres méthyliques des acides endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthaliques la voie la plus directe était la condensation diénique entre le maléate de méthyle et le furanne. La facilité relative (10 heures à 100°) avec laquelle on obtient le produit d'addition du furanne avec le diester méthylique de l'acide acétylène dicarboxylique ⁽³⁾ ⁽¹⁷⁾, qui peut être ensuite hydrogéné en diester saturé, permettait cet espoir. Mais, quelles que soient les conditions expérimentales : température (0° , 18° , 100° , 175°), avec ou sans solvant, la réaction n'a donné aucun résultat. Si Petrov ⁽²¹⁾ a réussi à condenser les maléates et fumarates de méthyle et d'éthyle sur certains diènes aliphatiques, en opérant dans le toluène et en chauffant à 170° en tube scellé pendant 20 heures, l'instabilité de nos produits d'addition rendait vaine l'application de cette réaction.

La seule voie possible était donc l'estérification à basse température de l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique sans l'emploi de la méthode azéotropique. Une première méthode faisant agir le méthylate de sodium sur cet anhydride, puis le sulfate de méthyle sur le dérivé ainsi obtenu n'a pas donné de résultats satisfaisants. Par contre, l'action directe du sulfate de méthyle sur l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en solution dans une lessive de potasse de densité 1,340 (densité égale à celle du sulfate diméthylique, permettant une émulsion très fine du sulfate) a permis d'obtenir le résultat attendu. La réaction a lieu à température ambiante, en agitant de temps en temps à la main. Le diester méthylique cristallise au bout de 6 heures. La cristallisation complète est amorcée par une vigoureuse agitation dès qu'un cristal s'est formé. Ce diester est d'ailleurs décomposé par chauffage, en furanne et maléate de méthyle.



⁽²¹⁾ PETROV, N. S. SOPOV et SBNIEK, *Statéi obshchei Khim.*, 1953, **2**, 853g.

En possession du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique, nous avons pu additionner sur la liaison éthylénique, l'hydrogène, les halogènes, des hydroxyles, en retrouvant par une voie plus simple certains composés déjà décrits et en opérant la synthèse de beaucoup d'autres.

Le diester neutre, en solution dans l'acétate d'éthyle, est hydrogéné catalytiquement à froid, sous pression normale, en présence de nickel de Raney. On obtient le diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydro *o*.ph talique, déjà préparé par Diels et Alder. Ce produit est extrêmement vésicant et sa pénétration est facilitée par les solvants comme l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofuranne, l'éther... (voir note en fin de chapitre).

Pour obtenir le produit hydrogéné en évitant les dangers dus aux solvants, nous avons fait agir le sulfate de méthyle sur la nor-cantharidine en solution dans une lessive de potasse ($d = 1,34$). Le produit est difficile à extraire et le rendement est médiocre. De même, l'estérification azéotropique de la nor-cantharidine avec alcool méthylique, benzène et acide sulfurique, donne un rendement bien inférieur et la méthode est très longue.

L'addition d'halogènes, et spécialement du brome et du chlore, au diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique en solution chloroformique, se fait très aisément. Cette méthode paraît donc excellente pour la préparation des produits halogénés.

Avec le brome, on a pu isoler deux produits isomères, l'un insoluble dans le CHCl_3 et se formant en petite quantité, l'autre soluble dans le solvant et obtenu avec un rendement de 70 p. 100.

Dans l'addition du brome sur le diester méthylique en solution dans un mélange d'eau et d'acide acétique, le premier isomère ne se forme plus; le second, obtenu avec un rendement inférieur à celui de la première méthode, est cependant plus propre, mais la méthode est très longue (24 heures).

Si l'essai d'estérification de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydroph talique par l'alcool méthylique par voie azéotropique, conduit au même résultat, le produit est beaucoup plus long à purifier.

Les mêmes réactions effectuées avec le chlore ne nous ont pas permis d'isoler les deux isomères dont la constitution stéréochimique n'a d'ailleurs pas été établie. La meilleure méthode est toujours celle de l'addition de chlore sur le diester méthylique endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique.

L'addition des acides hypohalogéneux au diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique, pouvait nous permettre de préparer des diesters à substitutions dissymétriques. Mais, tandis que le chlore agit sur le diester en solution aqueuse refroidie à 0° , en fixant les éléments de l'acide hypochloreux sur la double liaison et en donnant le diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hydroxy-4 chloro-5 hexa-

hydrophthalique, l'application de cette méthode pour la fixation de l'acide hypobromeux n'a pu être réalisée : que ce soit par action du brome en solution aqueuse, du N.bromo-succinimide, de la N.bromo-urée, nous n'avons pu isoler du produit jaunâtre qui se forme, qu'un peu de diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique déjà identifié.

L'addition de deux hydroxyles sur la double liaison éthylénique, par action de l'eau oxygénée en présence d'acide formique, devait conduire au diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 dihydroxy-4,5 hexahydrophthalique. Mais le produit isolé est un *époxyde*, que nous avons mis en évidence par les nombreuses méthodes habituelles qui décèlent les époxy-1,2 : louche obtenu avec une solution aqueuse méthanolique de bromure de magnésium ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾ et avec l'éthérate de sodium ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾ ; réaction à chaud sur une solution de borate de soude colorée par la phthaléine ; coloration en rose du réactif de Schiff après oxydation de la solution acétique par le tétracétate de plomb, etc.

Les essais d'hydratation à chaud de l'époxyde, redonnent par refroidissement le composé de départ.

Pour essayer d'obtenir le diol, nous avons pensé estérifier azéotropiquement le diacide endoxo-3,6 dihydroxy-4,5 hexahydrophthalique, mais l'échec a été total.

Esters éthyliques. — L'extension de ces méthodes à la préparation des diesters éthyliques, n'a pu être réalisée de la même façon. L'action du sulfate diéthylique dans les conditions qui nous ont permis d'obtenir l'ester diméthylique à partir du sulfate diméthylique, n'a pas donné de résultat. Ceci tient sans doute à ce que le sulfate d'éthyle est un produit peu réactif en dehors de son emploi à l'échelle industrielle.

Aussi, nous ne pouvions penser opérer des additions sur la double liaison pour obtenir les dérivés saturés à fonction diester éthylique. Nous avons alors utilisé les méthodes azéotropiques d'estérification par l'alcool éthylique, de l'anhydride ou du diacide endoxo-3,6 hexahydrophthalique substitué en 4 et 5.

L'estérification complète de la nor-cantharidine est facile. Le produit blanc obtenu a un pouvoir vésicant très réduit en comparaison du diester méthylique correspondant.

L'estérification complète de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique, donne un produit cristallisé se mettant facilement en surfusion et ce caractère se retrouve dans le dérivé dichloré correspondant préparé de la même manière.

⁽²²⁾ WURTZ, *Ann. Chim. Phys.*, 1863, **69**, 358.

⁽²³⁾ WURTZ, *C. R. Acad. Sci.*, 1860, **50**, 1197.

⁽²⁴⁾ PARISELLE, *Ann. Chim. Phys.*, 1911, **24**, 376.

⁽²⁵⁾ RIBAS et TOPIA, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1932, **28**, 636.

⁽²⁶⁾ RIBAS et TOPIA, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1932, **30**, 778.

⁽²⁷⁾ RIBAS et TOPIA, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1932, **30**, 944.

Ce sont les seuls dérivés faciles à obtenir ; les autres essais tentés sur les composés dihydroxylés ou hydroxy-4 bromo 5 . . ont échoué.

De ces expériences on peut tirer quelques conclusions, sans pour autant connaître le mécanisme des opérations :

Tandis que l'estérification en présence d'acide sulfurique concentré et d'alcool des dérivés dihydrogénés, dichlorés et dibromés de la nor-canthalidine, conduit aux diesters attendus sans que l'acide subisse de modification structurale, la présence d'une ou deux fonctions hydroxyles change complètement le résultat, au point de rendre l'estérification impossible. Se forme-t-il transitoirement, par action de SO_4H_2 , un époxyde impossible à estérifier, comme nous l'avons déjà remarqué ? Ce problème n'est pas résolu et laisse la voie ouverte à d'autres recherches.

Note sur les précautions à prendre pour la manipulation des esters. —

La protection par des gants de cuir semble plus efficace que par des gants de latex ou de plastique plus ou moins perméables aux solvants usuels.

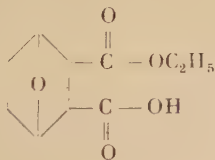
Il sera prudent de détruire tous les gants qui n'auront pas été nettoyés par lavage immédiat après contact avec une solution de diester dans un solvant volatil, car le solvant, en s'évaporant, laisse à l'intérieur du gant de fins cristaux ; ces cristaux provoquent des brûlures nécrosantes et douloureuses, longues à guérir, d'autant plus dangereuses qu'elles n'apparaissent en général qu'une dizaine d'heures après le contact. Elles ne laissent aucune cicatrice après guérison.

A l'inverse de la cantharidine qui, en solution acétonique, provoque en même temps que des brûlures des lésions rénales, le diester méthylique ne donne pas de signes de néphrite.

Néanmoins, l'étude physiologique et pharmacodynamique n'ayant pas été faite jusqu'à ce jour, il sera bon de considérer ces néphrites comme possibles et d'éviter le plus possible tous contacts cutanés avec ce produit et les autres dérivés.

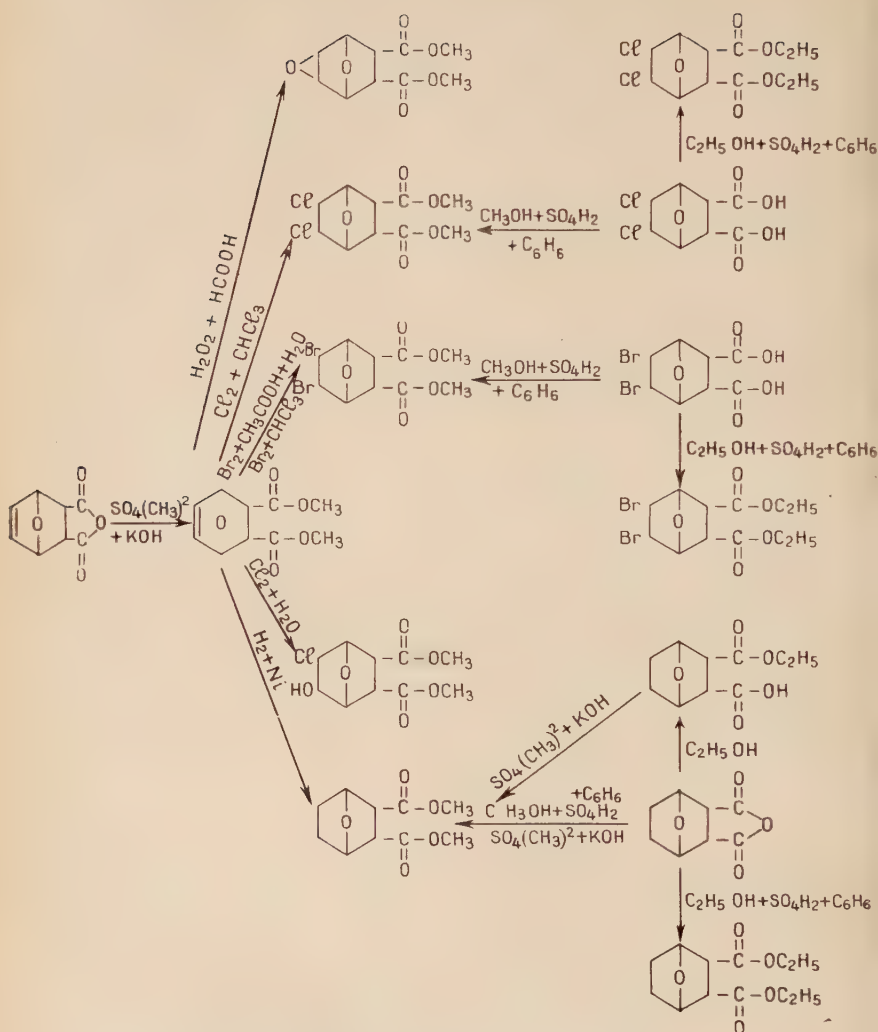
Partie expérimentale.

Ester acide d'éthyle de l'acide endoxo-3,6 hexahydroph talique
($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$) :



Dans un ballon de 500 cm^3 , on chauffe à léger reflux pendant 1 heure, 10 g de nor-canthalidine avec 225 cm^3 d'alcool éthylique. Par distillation on chasse le plus possible d'alcool. On obtient 9,3 g d'un produit

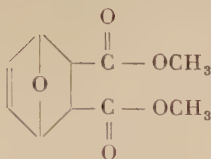
TABLEAU B



blanc qui cristallise rapidement. Le produit est purifié par cristallisation dans 8 fois son poids de tétrachlorure de carbone. Il est très soluble dans la plupart des solvants usuels : acétate d'éthyle, benzène, alcool méthylique, alcool éthylique, chloroforme. Il fond à 108° . Le rendement est de 70 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 55,00 ; H, 6,75. — Calc. : C, 56,07 ; H, 6,54.

Diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique
($C_{10}H_{12}O_5$) :

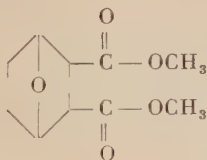


Dans un ballon de 1 litre à une tubulure, contenant 34 g de lessive de potasse de densité 1,34, on introduit, par petites portions, 10 g d'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique finement pulvérisé (vésicant). Quand l'addition du produit est terminée et que le milieu est revenu à la température ambiante, on met, en une seule fois, 27,5 g de sulfate de méthyle fraîchement distillé sous vide. On agite mécaniquement pendant une dizaine de minutes seulement, pour éviter de déclencher une réaction trop rapide. Pendant les six heures nécessaires à la réaction, on se contentera d'agiter doucement quelques minutes de temps à autre. A la longue le milieu s'homogénéise, puis un précipité blanc se forme peu à peu. On agite alors énergiquement pour favoriser la cristallisation, le diester ayant tendance à donner des solutions sursaturées.

Après essorage et lavage avec un peu d'eau, on obtient 7 g d'un produit blanc recristallisable dans l'alcool méthylique. Ce corps est peu soluble dans l'eau, l'éther, le tétrahydrofuranne; il est soluble dans le benzène, le chloroforme et l'acétone. Par chauffage, il se décompose en furanne et maléate neutre de méthyle. Il fond à 119°. Le rendement est de 60 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 56,45 ; H, 6,20. — Calc. : C, 56,60 ; H, 5,66.

Diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydroph talique
($C_{10}H_{14}O_5$) :



a) **Hydrogénation catalytique du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique.** — 3 g de diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique sont mis en suspension dans 20 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 1 g de nickel de Raney; l'hydrogénation est rapide : 310 cm³ d'hydrogène sont absorbés en 8 minutes (théoriquement : 325 cm³).

Après filtration du nickel, on chasse le solvant par distillation. L'acétate d'éthyle abandonne 2,5 g d'un produit bien cristallisé, très propre, fondant à 80°5. Le rendement est de 83 p. 100. Ce produit doit être manipulé avec une extrême précaution, en raison de son grand pouvoir vésicant.

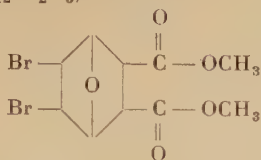
Anal. : Tr. p. 100 : C, 55,80 ; H, 6,10. — *Calc.* : C, 56,07 ; H, 6,14.

b) Action du sulfate de méthyle sur l'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique. — Dans un ballon à une tubulure, 5 g de nor-canthalidine sont dissous dans 13 g d'une lessive de potasse de densité 1,34. On ajoute 14 g de sulfate de méthyle. On agite de temps à autre. Après 7 heures de contact et chauffage 1/4 d'heure au bain-marie, on extrait à l'acétate d'éthyle. Le solvant séché sur sulfate de soude est évaporé sous vide. On obtient 2,5 g du diester précédent. Rendement : 31 p. 100.

c) Estérification azéotropique de l'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique. — Dans un ballon de 45 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à léger reflux pendant 12 heures, 2 g d'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique avec 2,30 g d'alcool méthylique, 0,50 g d'acide sulfurique concentré et 25 cm³ de benzène anhydre. Après avoir laissé refroidir, on lave avec une solution de carbonate de soude à 10 p. 100, puis à l'eau. On obtient ainsi 1,6 g du diester méthylique. Rendement : 57 p. 100.

d) Action du sulfate de méthyle sur l'ester acide d'éthyle de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique. — Dans un ballon de 125 cm³ à une tubulure, muni d'un agitateur mécanique, contenant 8 g d'une solution de potasse ($d = 1,34$), on introduit par petites quantités et en agitant, 4 g d'ester acide d'éthyle endoxo-3,6 hexahydrophthalique finement pulvérisé (vésicant). Après refroidissement, on ajoute en 1/4 d'heure, en agitant, 6 g de sulfate de méthyle. On laisse en contact, en agitant doucement de temps en temps. Le milieu s'homogénéise peu à peu. Au bout de 6 heures, on extrait avec 100 cm³ d'acétate d'éthyle. Le produit d'extraction est séché pendant 12 heures sur SO₄Na₂. Après avoir chassé l'acétate d'éthyle par distillation, on laisse cristalliser. On obtient ainsi 1,5 g d'un produit qui est purifié par plusieurs recristallisations dans l'alcool éthylique (F. 79°). Le point de fusion et l'analyse montrent que cet ester n'est pas l'ester mixte de méthyle et d'éthyle espéré, mais le diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique.

Diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique ($C_{10}H_{12}Br_2O_5$) :



a) **Addition de brome au diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en solution dans le chloroforme.** — 5 g du diester méthylique pulvérisé (vésicant) dissous dans 20 g de chloroforme, sont introduits dans un ballon à deux tubulures de 250 cm³, muni d'un agitateur mécanique et d'un thermomètre. On refroidit à la glace et on fait tomber goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, 3,70 g de brome en solution dans 4 cm³ de chloroforme. L'addition dure 1/2 heure ; la température ne dépasse pas 7°.

On isole deux produits : l'un, en petite quantité, insoluble dans le chloroforme, précipite au fond du ballon ; l'autre reste en solution dans le solvant. On les sépare par filtration. La couche chloroformique, lavée avec une solution à 10 p. 100 d'hyposulfite de soude puis à l'eau, est séchée sur sulfate de soude ; le chloroforme est chassé à froid dans le dessiccateur à vide. On obtient, avec un rendement de 69 p. 100, un produit blanc soluble dans les solvants usuels, facilement purifiable par recristallisation dans l'alcool éthylique ou le tétrachlorure de carbone, fondant à 112°5.

Si le chloroforme est chassé par distillation, on obtient un produit jaunâtre dont la purification est délicate.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 32,36 ; H, 3,50 ; Br, 43,00. — Calc. : C, 32,25 ; H, 3,22 ; Br, 43,01.

Le produit séparé par filtration est recristallisé dans l'alcool éthylique ; il se présente sous forme de fines aiguilles fondant à 205°5. Son analyse donne des résultats sensiblement identiques aux précédents :

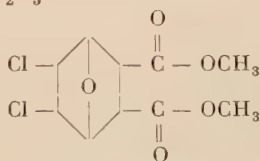
Anal. : Tr. p. 100 : C, 32,40 ; H, 3,25 ; Br, 42,60. — Calc. : C, 32,25 ; H, 3,22 ; Br, 43,01.

b) **Addition de brome au diester méthylique endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en solution dans un mélange eau-acide acétique.** — Dans un erlenmeyer de 125 cm³, 2 g du diester méthylique finement pulvérisé sont mis en suspension dans 20 cm³ d'une solution aqueuse d'acide acétique à 50 p. 100. Avant la dissolution totale qui est lente, on ajoute 1,60 g de brome en solution dans 10 cm³ d'acide acétique. La dissolution de

l'ester devient rapidement complète. Au bout de 1/2 heure, un précipité blanc lourd, apparaît, qui va en augmentant. On laisse en contact 10 heures. La liqueur surnageante devient jaune pâle. Le produit est essoré, séché et recristallisé dans l'alcool éthylique. Il fond à 112°5. Le rendement est de 50 p. 100. Il peut être amélioré en concentrant les eaux mères par distillation sous vide.

c) Estérification azéotropique de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique. — Dans un ballon de 125 cm³, on introduit 2,5 g d'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique, 1,5 g d'alcool méthylique, 0,35 g d'acide sulfurique concentré et 25 cm³ de benzène anhydre. Le tout est chauffé à léger reflux pendant 12 heures. On laisse refroidir; la couche supérieure benzénique décantée, est lavée avec une solution à 10 p. 100 de carbonate de soude, puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de soude, elle abandonne des cristaux fondant à 113° (rendement : 61 p. 100).

Diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique (C₁₀H₁₂Cl₂O₅) :

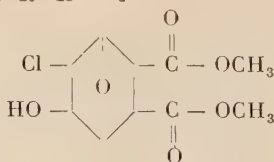


Addition de chlore sur le diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique en solution dans le chloroforme. — Technique semblable à celle de l'addition du brome.

A partir de 18 g d'ester et de 75 cm³ de chloroforme on obtient ainsi 15 g d'un produit cristallisé soluble dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, que l'on peut recristalliser dans le tétrachlorure de carbone. Il fond à 114°. Le rendement est de 68 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 42,90 ; H, 4,10 ; Cl, 24,20. — Calc. : C, 42,55 ; H, 4,25 ; Cl, 24,82.

Diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hydroxy-4 chloro-5 hexahydrophthalique (C₁₀H₁₃ClO₆) :

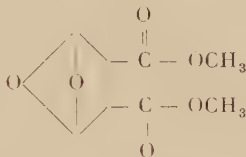


Dans un ballon de 125 cm³ à une tubulure, refroidi à la glace, on introduit une solution aqueuse de 5 g du diester méthylique de l'acide

endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophitalique. En agitant mécaniquement, on y fait arriver lentement un courant de chlore ; un précipité blanc dépose au fond du ballon. Quand il ne se produit plus de précipitation, on essore, on lave le précipité avec un peu d'eau. Après recristallisation, on obtient un produit fondant à 184° . Le rendement est de 75 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 45,87 ; H, 5,35 ; Cl, 12,70. — Calc. : C, 45,45 ; H, 4,50 ; Cl, 13,25.

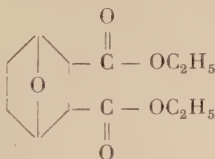
Diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 époxy-4,5 hexahydrophitalique ($C_{10}H_{12}O_6$) :



Dans un erlenmeyer de 125 cm^3 , on introduit 10 g du diester méthylique endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique finement pulvérisé (vésicant), avec 12 cm^3 d'eau oxygénée à 110 volumes et 5 cm^3 d'acide formique. La dissolution du diester est lente ; elle demande environ une journée. De la solution ainsi obtenue se séparent peu à peu des cristaux. Au bout de 10 jours on en isole 4,25 g. En chassant sous vide le solvant, on récupère 3,5 g de produit que l'on ajoute au précédent. Le diester ainsi obtenu est recristallisé dans environ cinq fois son poids d'alcool méthylique ; il est insoluble dans l'éther, soluble dans le tétrahydrofurane. Il fond à 146° . Rendement : 72 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,85 ; H, 5,45. — Calc. : C, 52,63 ; H, 5,26.

Diester éthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique ($C_{12}H_{18}O_5$) :

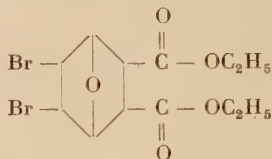


Dans un ballon de 250 cm^3 muni d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à léger reflux pendant 12 heures, un mélange de 8,40 g d'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique, de 14 g d'alcool éthylique, de 1,40 g d'acide sulfurique concentré et de 85 cm^3 de benzène anhydre. Après refroidissement, la couche benzénique surnageante est décantée, lavée avec 50 cm^3 d'une solution à 10 p. 100 de carbonate de soude, puis avec autant d'eau. Elle est séchée 16 heures sur sulfate de soude.

On distille le benzène et le reste est évaporé dans un dessiccateur à vide. On obtient 9 g d'un produit blanc, très soluble dans les solvants organiques, recristallisable dans l'alcool éthylique et fondant à 47°. Le rendement est de 71 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 59,75 ; H, 7,55. — Calc. : C, 59,65 ; H, 7,38.

Diester éthylique de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydro-phtalique ($C_{12}H_{16}Br_2O_5$) :

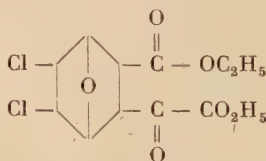


Même technique que celle employée pour le diester éthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique.

A partir de 58 g d'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique, de 80 g d'alcool éthylique, de 10 cm³ de SO₄H₂ concentré et de 540 cm³ de benzène anhydre, on obtient par distillation 40 g d'un produit bouillant à 234°-236°. Ce produit se trouble à la longue et cristallise sous la forme d'un produit blanc, soluble dans le tétrachlorure de carbone et dans l'alcool méthylique, fondant à 63°5, après recristallisation dans l'alcool éthylique. Le rendement est de 75 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 35,95 ; H, 4,15 ; Br, 39,15. — Calc. : C, 36,00 ; H, 4,00 ; Br, 40,00.

Diester éthylique de l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydro-phtalique ($C_{12}H_{16}Cl_2O_5$) :



Même méthode que celle employée précédemment. A partir de 12,5 g d'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique, 0,7 g d'acide sulfurique concentré et 50 cm³ de benzène anhydre, on obtient 9,2 g d'un produit cristallisé. F. 57°5. Rendement 67 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 46,60 ; H, 5,55 ; Cl, 21,75. — Calc. : C, 46,30 ; H, 5,10 ; Cl, 21,83.

CHAPITRE III

Réduction des esters neutres
par l'hydruure de lithium-aluminium.

I

En général, la réduction par LiAlH_4 n'affecte pas les doubles liaisons. Lorsqu'au cours d'une réaction la liaison est hydrogénée, cette saturation accidentelle est due à la présence, soit d'une conjugaison, soit — en α de la double liaison — de substituants qui activent cette liaison. C'est le cas du cyclohexène substitué ⁽²⁸⁾ ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾ ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾.

Les époxydes 1-4 ne sont pas réduits par LiAlH_4 . Dans tous les exemples de réduction de dérivés furanniques et benzofuranniques, le pont oxydique est conservé ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾.

Au contraire, les fonctions acide, anhydride et ester sont réduites en fonction alcool primaire et la réduction s'effectue très spécialement avec de très bons rendements sur les esters ⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾. La réduction de diesters conduit donc aux diols correspondants. Dans ce cas, de nombreux chimistes ont cherché à rendre sélective cette réduction, soit en mettant à profit l'encombrement stérique, mais LiAlH_4 y est peu sensible, soit en opérant à basse température ⁽³⁷⁾ ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾, soit en utilisant des quantités ménagées d'hydruure métallique en solution dans l'éther ⁽⁴²⁾.

Les résultats de ces travaux, d'ailleurs peu probants, nous ont guidé dans les essais de réduction de nos dérivés par LiAlH_4 .

⁽²⁸⁾ DREIDING, A. S. et A. HARTMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 939.

⁽²⁹⁾ MOUSSERON, M. R. JACQUIER, M. MOUSSERON-CANET et R. ZAYDOUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 1042.

⁽³⁰⁾ JACQUIER et ZAYDOUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 698.

⁽³¹⁾ MOUSSERON, M. R. JACQUIER, M. MOUSSERON-CANET et R. ZAYDOUN, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **252**, 177.

⁽³²⁾ H. B. HEUBERT et G. WOODS, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1150.

⁽³³⁾ H. B. HEUBERT, B. L. SCHAW et G. WOODS, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1154.

⁽³⁴⁾ K. ZIEGLER, *Angew. Chem.*, 1952, **64**, 323.

⁽³⁵⁾ H. ROPHORT et R. M. BONNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 2873.

⁽³⁶⁾ P. KARRER et G. WIDMARK, *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 34.

⁽³⁷⁾ R. F. NYSTROM et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2548.

⁽³⁸⁾ HOCHSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 305.

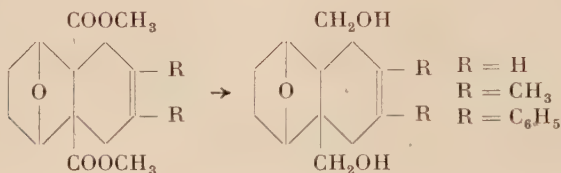
⁽³⁹⁾ R. F. NYSTROM et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1197.

⁽⁴⁰⁾ F. SORM et U. VRAÏ (travaux non publiés) et J. RUDERGER, M. PERLES et M. PROVITA, *Chem. Listy*, 1951, **45**, 346.

⁽⁴¹⁾ J. H. BRIEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 847.

⁽⁴²⁾ PAPINEAU COUTURE, G. E. RICHARDSON et G. A. GRANT, *Canad. J. Research*, 1949, **27 B**, 902.

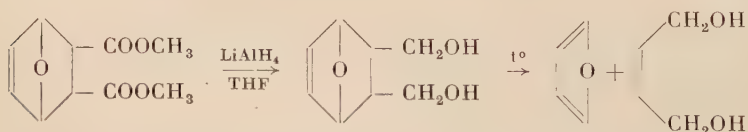
Les exemples de réduction dans les séries endoxo, endométhylène et endoéthylène, sont très peu nombreux. Ils intéressent surtout les dérivés ne possédant pas de liaison double en β du pont envisagé. Ainsi, la réduction dans l'éther du diester éthylique de l'acide endoéthylène-3,6 hexahydrophthalique ⁽⁴³⁾, donne le diol attendu. De la même façon, on a réduit en diols les produits d'addition du butadiène ou de ses dérivés substitués sur le diester méthylique de l'acide cis endoxo-3,6 Δ_1 tétrahydrophthalique ⁽⁴⁴⁾.



L'application de ces réductions à nos diesters a donné des résultats assez curieux :

1) Dans la réduction du *diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique*, la double liaison et le pont oxydique sont respectés, mais la nature du solvant réactionnel joue un rôle sélectif qui permet la réduction d'une seule fonction ou des deux fonctions esters.

La réduction du diester en suspension dans l'éther ne porte que sur une seule fonction : on obtient un ester alcool difficile à isoler à l'état pur. Par contre, dans les conditions ordinaires, les deux fonctions du diester en suspension dans le tétrahydrofurane sont réduites en fonctions alcool primaire. Le produit obtenu est visqueux et très soluble dans l'eau. Il ne cristallise pas et ne peut être distillé, car il se scinde en furanne et butène-diol.



Tous les produits obtenus ont été caractérisés par leurs dérivés cristallisés (naphtyluréthanes), et leur structure a été établie par l'hydrogénation catalytique qui conduit aux dérivés endoxo-3,6 hexahydrophthaliques.

2) Cette même sélectivité a été observée dans la réduction du diester méthylique de l'acide cis endoxo-3,6 hexahydrophthalique par LiAlH_4 .

⁽⁴³⁾ J. WILLIAM, BOILEY et W. B. LAWSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1444.

⁽⁴⁴⁾ G. STOCK, E. E. VAN TAMELEN, L. J. FRADMON et A. W. BURGSTALLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 384.

En suspension dans l'éther, une seule fonction ester est réduite et l'ester alcool cristallise très bien. En solution dans le tétrahydrofuranne, la réduction est complète et l'action de la chaleur ne provoque plus de scission moléculaire. Par distillation, on obtient le glycol, accompagné d'un autre produit que nous n'avons pu identifier, mais qui pourrait être un oxyde interne de glycol.

L'agressivité du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique ne nous a pas permis de préparer en grandes quantités les produits de réduction et nous n'avons pu faire une étude approfondie de ces produits. Nous les avons donc préparés plutôt par hydrogénation catalytique des produits éthyléniques : esters alcools et diols, dont la difficulté d'extraction a été indiquée plus haut.

Cette réduction sélective des diesters dans l'éther n'avait pas été remarquée jusqu'ici. La réaction s'opère à la température ambiante, sans précaution spéciale et sans utiliser de quantités ménagées d'hydrure métallique. On peut à peine invoquer l'empêchement stérique ou la solubilité dans le solvant réactionnel. La sélectivité serait due uniquement à la nature du solvant. On a noté, en effet, que la chaleur dégagée au cours de la réaction dans l'éther était négligeable, tandis qu'elle est très notable dans le tétrahydrofuranne et il y a même intérêt à entretenir, par une addition rapide de l'ester, une réaction vive, car le rendement en glycol est très nettement influencé par l'abaissement de la température.

Une semblable influence du solvant a été constatée par L. Eliel ⁽⁴⁵⁾ au cours de la réduction de l'ester acide de méthyle de l'acide acétoxy-3 phthalique et par d'autres chimistes dans la réduction des anhydrides. Dans ces cas, la réduction s'arrête au stade lactone. Cependant, avec l'ester acide de méthyle de l'acide chloro-3 phthalique, suivant l'isomère envisagé, on peut obtenir soit la lactone, soit le glycol. Ces résultats ont été décrits à nouveau par Mme Chrétien-Bessièrès ⁽⁴⁶⁾.

Nous n'avons pu étudier les réductions de nos anhydrides et de nos esters acides, car la réaction provoque la formation de dérivés très agressifs qui nous ont obligé à abandonner nos essais.

II

La double liaison des esters alcools et des diols endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthaliques garde ses propriétés d'addition. En effet, l'hydrogénation catalytique de ces produits est facile et c'est, nous l'avons vu, la meilleure voie d'obtention — et la moins dangereuse — des esters alcools et des diols endoxo-3,6 hexahydrophthaliques.

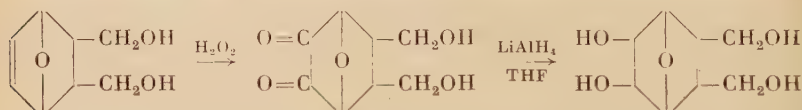
⁽⁴⁵⁾ E. L. ELIEL, A. W. BURGSTAHLER, D. E. RIVARD et L. HAFELE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5093.

⁽⁴⁶⁾ Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRES, *Ann. Chim.*, 1957, **5-6**, 301.

Les halogènes s'additionnent plus ou moins facilement sur la double liaison. En solution chloroformique, le chlore et le brome s'additionnent, mais on ne peut isoler les produits d'addition. En effet, dès la température ambiante, il y a dégagement d'hydracide : obtention d'une masse fumante et noirâtre. La meilleure voie, pour parvenir à ces composés, est donc celle de la réduction par LiAlH_4 des diesters dichlorés et dibromés.

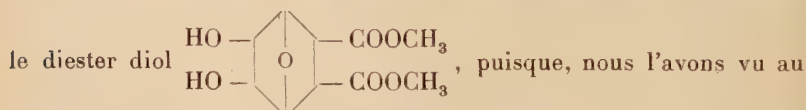
La réduction dans l'éther donne très facilement les esters alcools dichlorés et dibromés, mais la réduction dans le tétrahydrofurane conduit à un produit qui contient moins d'hydrogène qu'on ne pouvait prévoir ; il y a eu, peut-être, une hydrogénolyse partielle de l'halogène. L'analyse de la dinaphtyluréthane obtenue sur le produit brut aboutit à une formule d'où on ne peut tirer aucune conclusion.

L'addition de l'eau oxygénée au sein de l'acide formique n'a été essayée que sur le diol endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique. L'analyse du produit obtenu correspond à une dicétone diol, mais les réactions de caractérisation sont peu nettes. Par contre, l'action de l'hydruire de lithium-aluminium sur cette dicétone diol, effectuée dans le tétrahydrofurane, aboutit à un tétrol, caractérisé par sa tétranaphtyluréthane.



Comme on sait que LiAlH_4 , dans le tétrahydrofurane, ne réduit pas les carbonyles des énoles, il nous paraît probable que la dicétone n'est pas sous forme énolique. D'ailleurs, à côté de cette dicétone, nous avons obtenu un produit liquide qui donne une dinaphtyluréthane.

Nous n'avons obtenu aucun résultat positif en faisant agir l'eau oxygénée sur l'ester alcool de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique. Il nous était, par contre, impossible de réduire au sein de l'éther



chapitre II, ce composé n'existe que sous forme d'époxyde. Cependant, sachant que les époxydes 1-2 peuvent être réduits par LiAlH_4 en alcool, nous avons donc la possibilité, suivant le solvant, de préparer soit un nouveau diol monoester, soit un triol.

De fait, en solution dans le tétrahydrofurane nous avons obtenu le triol caractérisé par sa *trinaphtyluréthane*.

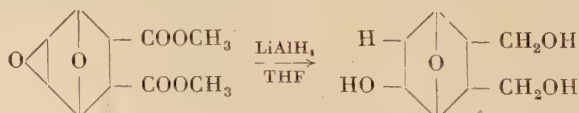
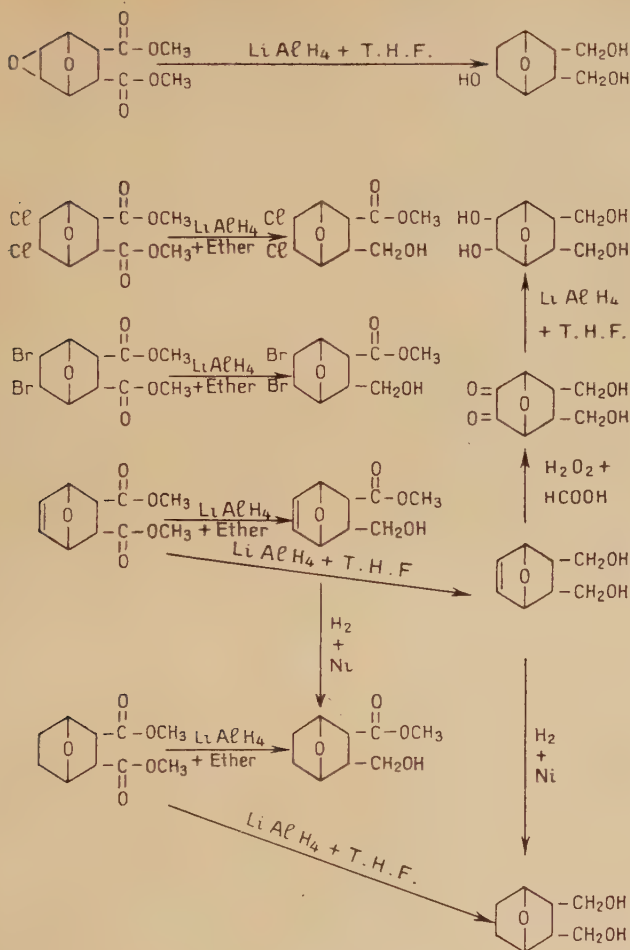
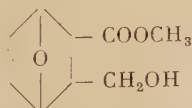


TABLEAU C



Partie expérimentale.

Ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrobenzoïque ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$) :



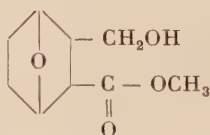
Dans un ballon de 250 cm^3 muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, on met 1 g d'hydruure de lithium-alu-

minium en solution dans 20 cm³ d'éther anhydre. En agitant mécaniquement, on introduit, par petites portions, 5 g de diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophtalique finement pulvérisé. La réaction est faiblement exothermique. Après avoir agité pendant 4 heures et chauffé 1/2 heure au bain-marie à 45°, on ajoute le minimum d'eau nécessaire pour détruire l'excès d'hydruure et le complexe formé au cours de la réaction.

La partie liquide est séparée de la partie solide par filtration sur Buchner. La couche supérieure étherée, décantée, séchée sur sulfate de sodium est évaporée sous vide. Elle abandonne une petite quantité d'un produit blanc. D'autre part, le précipité resté sur le Buchner est traité par 60 cm³ d'acétone, au bain-marie à 60°. Après filtration, séchage sur sulfate de sodium, évaporation sous vide, on obtient un produit blanc que l'on ajoute au précédent. Ce qui donne, au total, 2 g d'un produit hygroscopique, à odeur aromatique, très soluble dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le chloroforme, l'acétone. Il n'a pas pu être purifié. F. 96°-98°. Rendement : 45 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 59,35 ; H, 7,42 ; OCH₃, 17,30. — *Calc.* : C, 58,69 ; H, 6,52 ; OCH₃, 16,84.

Ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 hexahydrobenzoïque (C₉H₁₄O₄) :



(Manipulation dangereuse : produit très vésicant).

a) Réduction du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophtalique. — Dans un ballon de 1 litre à deux tubulures, muni d'un réfrigérant ascendant garni d'un tube à chlorure de calcium, on introduit 1,4 g d'hydruure de lithium-aluminium, dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre. A l'aide d'une ampoule à brome, on fait tomber goutte à goutte une solution de 10 g de diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophtalique en solution dans 300 cm³ d'éther. On agit mécaniquement durant cette addition qui dure 2 heures (La solution du diester ayant tendance à cristalliser, l'ampoule à brome est chauffée à l'aide d'une résistance électrique). L'addition étant terminée, après avoir remplacé le tube à chlorure de calcium par un long tube en verre, pour éviter les risques d'incendie dus au dégagement d'hydrogène formé au cours de la décomposition de l'excès d'hydruure de lithium-aluminium, on fait tomber goutte à goutte 30 cm³ d'eau. La réaction est violente au début et le précipité pulvérulent qui était en suspension se prend en

une masse gélatineuse qui se rassemble dans la couche aqueuse inférieure. On ajoute alors, goutte à goutte, 25 cm³ d'acide sulfurique à 20 p. 100. Le précipité se dissout. Le contenu du ballon est mis dans une ampoule à décanter ; la couche étherée surnageante est séchée sur sulfate de sodium pendant 8 heures. Le plus possible d'éther est chassé au B. M. et le résidu est évaporé dans un dessiccateur à vide.

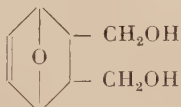
On recueille ainsi 4 g d'un produit cristallisé, hygroscopique, d'odeur agréable, soluble dans le benzène, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, l'alcool méthylique et recristallisable dans l'alcool éthylique en donnant des cristaux fondant à 69°. Le rendement est de 49 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 57,00 ; H, 7,05 ; OCH₃, 17,00. — *Calc.* : C, 58,06 ; H, 7,52 ; OCH₃, 16,66.

b) Hydrogénation catalytique de l'ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique. — 1 g d'ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique en solution dans 10 g d'acétate d'éthyle est hydrogéné en présence de nickel de Raney. 115 cm³ d'hydrogène sont absorbés (théoriquement : 120 cm³) en 20 minutes.

Après avoir filtré le nickel et évaporé l'acétate d'éthyle dans un dessiccateur à vide, on obtient 0,60 g d'un produit recristallisable dans l'alcool éthylique et fondant à 69°5, identique à celui obtenu dans la préparation précédente. Le rendement est de 60 p. 100.

Diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexène-4 (C₈H₁₂O₃) :



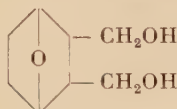
Dans un ballon de 1 litre à deux tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant garni d'un tube à chlorure de calcium, on introduit 10,5 g d'hydrure de lithium-aluminium en solution dans 500 cm³ de tétrahydrofurane. 50 g du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydroph talique finement pulvérisé (vésicant) sont ajoutés par petites quantités. La réaction est vive et exothermique pendant toute la durée de l'opération. La température ne doit pas dépasser 40°, sans toutefois lui être inférieure. L'addition dure 1 heure. On continue à agiter pendant 3 heures après la fin de l'addition. On remplace alors le tube à chlorure de calcium par un long tube en verre et on introduit, goutte à goutte, 120 cm³ d'eau. Une masse jaunâtre, gélatineuse, se rassemble dans la couche inférieure aqueuse, que l'on dissout dans 180 cm³ d'acide sulfurique à

20 p. 100. L'addition d'acide doit être lente, sinon le précipité ne se dissout pas en totalité et il reste des cristaux d'alun de lithium et de potassium, séparables par filtration. Le filtrat est relargué par le carbonate de potassium. Après deux jours de contact le tétrahydrofurane est évaporé dans un dessiccateur à vide contenant du chlorure de polyvinyle. On obtient 24 g d'un produit visqueux, très soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Le rendement est de 64 p. 100.

Dinaphtyluréthane du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexène-4 ($C_{30}H_{26}N_2O_5$). — 1 g du glycol précédent et 2 g d'isocyanate d' α -naphthyle sont introduits dans un tube en verre pyrex fermé par un tampon de laine de verre. Deux couches se séparent ; on agite ; la réaction étant lente, on chauffe avec précaution au bain-marie à 50° pendant 20 minutes ; la masse s'éclaircit et devient mauve ; on laisse au repos pendant 3 jours. On obtient une masse très dure, contenant un peu de dinaphtylurée que l'on sépare de la dinaphtyluréthane par extraction par 30 cm³ de chloroforme. On évapore sous vide ; le résidu visqueux est recristallisé dans l'alcool éthylique. Le produit obtenu, légèrement violet, fond à 184°5.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,25 ; H, 5,50 ; N, 5,70. — *Calc.* : C, 72,87 ; H, 5,26 ; N, 5,66.

Diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexane ($C_8H_{14}O_3$) :



a) **Hydrogénation catalytique du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexène-4.** — 15,20 g de diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexène-4 dissous dans 300 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 3 g de nickel de Raney, sont hydrogénés à la température ambiante sous pression normale. On utilise 2,100 litres (théorie : 2,150 litres) d'hydrogène, absorbés en 11 heures. On obtient alors 14 g d'un produit visqueux jaunâtre. Le rendement est de 91 p. 100.

Au bout de 6 semaines, le produit n'ayant pas cristallisé, 10 g sont distillés à nouveau sous 20 mm. On recueille :

Jusqu'à 95° : 0,60 g ; de 95° à 100° : 4,30 g (A) ; de 100° à 177° : quelques gouttes et à 177° : un liquide (B) cristallisant dans la colonne et le réfrigérant. Nous en avons recueilli 1,10 g. Mais une petite quantité adhérent aux parois de l'appareil n'a pu être récupérée.

Ce produit B, après deux cristallisations dans l'alcool éthylique, fond à 104°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 60,20 ; H, 8,86. — Calc. p. $C_8H_{14}O_3$: C, 60,75 ; H, 7,60.

Après deux rectifications du liquide A, on isole un produit qui n'a pas été identifié d'une façon certaine, mais il semble que nous ayons affaire à l'oxyde interne du glycol.

E_{17} : 99°-100° ; n_D^{19} : 1,4710 ; d_4^{19} : 1,1310 ; R. M. : Tr. : 35,10 ; Calc. : 35,83.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,85 ; H, 8,50. — Calc. p. $C_8H_{12}O_2$: C, 68,57 ; H, 8,56.

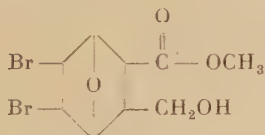
b) Réduction du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique par $LiAlH_4$ (Manipulation très dangereuse).

Technique décrite pour la préparation du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexène-4. On obtient 0,95 g d'un produit visqueux non cristallisable et non analysé, mais identifié par sa dinaphtyluréthane, préparée suivant la méthode déjà décrite.

Dinaphtyluréthane du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexane ($C_{30}H_{28}N_2O_5$). — F. 196°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,95 ; H, 6,20 ; N, 5,60. — Calc. : C, 72,58 ; H, 5,64 ; N, 5,64.

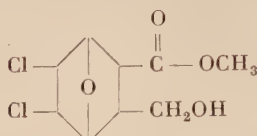
Ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrobenzoïque ($C_9H_{12}Br_2O_4$) :



Technique décrite pour la préparation de l'ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrobenzoïque. A partir de 1,50 g d'hydrure de lithium-aluminium en solution dans 600 cm³ d'éther et de 11,5 g d'ester méthylique de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique on obtient 4,5 g d'un produit cristallisé, légèrement jaunâtre, purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique. Il fond à 106°. Le rendement est de 43 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 31,35 ; H, 3,45 ; Br, 46,35. — Calc. : C, 31,39 ; H, 3,48 ; Br, 46,51.

Ester méthylique de l'acide méthylol-2 endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrobenzoïque ($C_9H_{12}Cl_2O_4$) :

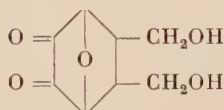


Même technique à partir de 10 g de diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique.

On obtient 3,5 g d'un produit cristallisé rougeâtre, que l'on recristallise dans l'alcool éthylique. Il fond à 122°. Le rendement est de 39 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 42,65; H, 4,15; Cl, 27,75. — Calc. : C, 42,35; H, 4,70; Cl, 27,82.

Diméthylol-1,2 endoxo-3,6 dione-4,5 cyclohexane ($C_8H_{10}O_5$) :



Dans un ballon de 500 cm³ à deux tubulures, muni d'un thermomètre plongeant dans la masse, on introduit 80 cm³ d'acide formique à 84 p. 100 et 19 cm³ d'eau oxygénée à 110 vol. En agitant mécaniquement, on verse, goutte à goutte, 26 g de diméthylol-1,2 endoxo-3,6 cyclohexène-4. La réaction est faiblement exothermique, la température s'élève à 33°. Après 4 heures d'agitation, on filtre et on chasse le solvant sous vide. Au bout de 2 jours, les cristaux formés sont essorés sur Buchner.

On obtient 8,5 g d'un produit cristallisé, blanc (rendement 28 p. 100) et 1 g d'un produit liquide très visqueux. Les cristaux sont purifiés par recristallisation dans l'alcool éthylique (F. 99°-100°).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 52,55; H, 5,35. — Calc. : C, 51,61; H, 5,37.

Le produit liquide donne avec l'isocyanate d' α -naphtyle un dérivé cristallisé de formule $C_{28}H_{26}N_2O_6$ fondant à 145°; ce serait la dinaphtyluréthane d'un éther-oxyde interne du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 dihydro-4,5 cyclohexane.

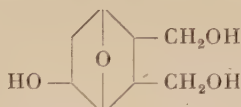
Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,60; H, 4,90; N, 5,75. — Calc. : C, 69,13; H, 5,37; N, 5,76.

Diméthylol-1,2 endoxo-3,6 dihydroxy-4,5 cyclohexane ($C_8H_{14}O_5$):

A partir de 4 g du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 dione-4,5 cyclohexane et de 0,5 g d'hydrure de lithium-aluminium en solution dans 70 cm³ de tétrahydrofuranne, on obtient 1 g d'un liquide visqueux qui n'a pas été isolé à l'état pur, ni donc analysé, mais identifié par une tétranaphtyluréthane.

Tétranaphtyluréthane du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 dihydroxy-4,5 cyclohexane ($C_{52}H_{42}N_4O_9$). — F. 123° (recristallisé dans l'alcool éthylique).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,15 ; H, 4,85 ; N, 6,60. — Calc. : C, 72,06 ; H, 4,80 ; N, 6,46.

Diméthylol-1,2 endoxo-3,6 hydroxy-4 cyclohexane ($C_8H_{14}O_4$):

A partir de 4,25 g du diester méthylique de l'acide endoxo-3,6 époxy-4,5 hexahydrophthalique finement pulvérisé, de 1,50 g d'hydrure de lithium-aluminium, de 240 cm³ de tétrahydrofuranne, on obtient, par la méthode ordinaire, 2 g (rendement : 66 p. 100) d'un produit visqueux, non analysable, mais identifié par sa trinaphtyluréthane.

Trinaphtyluréthane du diméthylol-1,2 endoxo-3,6 hydroxy-4 cyclohexane ($C_{41}H_{35}N_3O_7$). — F. 154°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,15 ; H, 4,85 ; N, 6,02. — Calc. : C, 73,71 ; H, 5,13 ; N, 6,17.

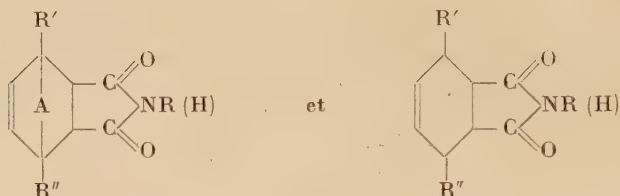
CHAPITRE IV**Comparaison de certaines propriétés
de l'anhydride phthalique et de la nor-canthalidine.**

Les anhydrides endoxo-3,6 tétra (et hexa) hydrophthaliques et leurs dérivés de substitution, offrent de nombreuses possibilités de réaction de condensation, comparables à celles de l'anhydride phthalique. Nous

avons donc essayé, suivant les méthodes classiques, de condenser avec ces anhydrides, les amines, les phénols et les diphénols, pour obtenir des produits analogues aux imides, phtaléines et fluorescéines et comparer certaines de leurs propriétés.

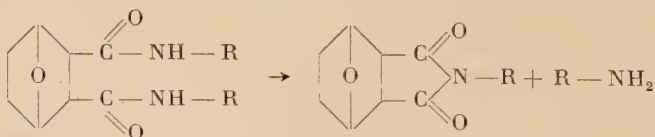
I

Erhard Prell ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾ a préparé, par action du carbonate d'ammonium, de l'ammoniaque ou des amines sur les anhydrides, des imides instables du type :



dont la décomposition aboutit à des maléines N-substituées, par un mécanisme analogue à celui de la scission des composés d'addition diéniques de Diels et Alder. Dans ces imides instables, A représente une chaîne carbonée ou un oxygène et, dans ce dernier cas, si R' et R'' sont des hydrogènes, le composé devient l'imide de l'acide endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique. Cet imide fondant à 154° se scinde facilement en maléine imide et furanne.

Pour éviter ces scissions, Melnikov ⁽¹¹⁾ hydrogène d'abord en présence de Pt ou Pd, les produits d'addition du furanne et du sylvanne avec l'anhydride maléique, puis condense le produit d'hydrogénation avec les amines en solution dans le dioxane. Les diamides isolés sont transformés en imides par chauffage :



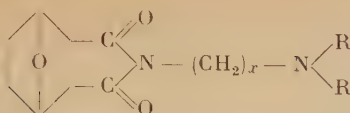
R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅...

Plus récemment, Geschickter ⁽⁴⁹⁾ a préparé par les mêmes méthodes quelques imides spéciaux du type :

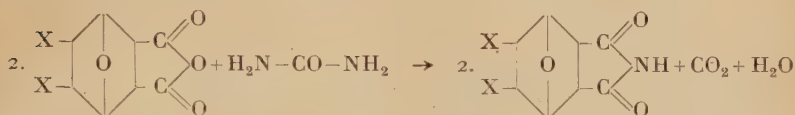
⁽⁴⁷⁾ E. J. PRELL et U. S. Rubber Co., U. S. P. 2 524 136, 3 octobre 1950.

⁽⁴⁸⁾ E. J. PRELL et U. S. Rubber Co., U. S. P. 2 676 179, 20 avril 1954.

⁽⁴⁹⁾ GESCHICKTER, *Medical Research ind. B. P.* 770624-5, 20 mars 1957.



Ayant obtenu des dérivés substitués en 4-5 de l'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique, nous avons essayé, avant la parution des Brevets de Erhard Prell et Geschickter, de préparer des imides, en chauffant au bain d'huile un mélange intime de l'anhydride (ou de l'acide) et d'urée, tout en faisant varier la température de ce bain suivant le point de fusion plus ou moins élevé de l'anhydride ou de l'acide :



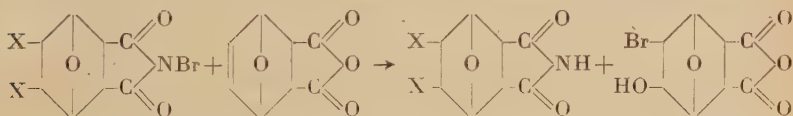
X = H, Br, Cl.

La réaction est terminée lorsque CO_2 ne se dégage plus.

Tous ces composés étant hydrolysables par les alcalis dilués, le dégagement d'ammoniac permet leur dosage.

La substitution de l'hydrogène mobile de l'imide par des atomes d'halogène peut se faire suivant la méthode employée par Ziegler⁽³⁴⁾ pour préparer le N-bromo-succinimide, en dissolvant l'imide dans une solution alcaline et en faisant agir le brome.

Les dérivés N-bromés sont des agents de bromation analogues au N-bromo-succinimide⁽⁵⁰⁾ : ils permettront notamment de fixer l'acide hypobromeux sur l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique.



Seul le dérivé N-chloré de l'imide endoxo-3,6 hexahydrophthalique a pu être obtenu par action d'une solution saturée de chlorure de chaux. L'essai avec les imides dichlorés et dibromés n'a pas permis d'isoler les dérivés N-chlorés correspondants, tandis que les dérivés N-bromés de ces mêmes imides ont été facilement préparés.

Les imides substitués peuvent être obtenus par la méthode de Gabriel,^{*} en faisant agir les halogénures d'alcoyles sur le dérivé potassé de l'imide. L'hydrolyse conduit alors aux amines primaires et spécialement aux amines éthylniques, dont la préparation décrite par Riobé et Cottin est délicate et plus difficile à partir du phthalimide⁽⁵¹⁾.

⁽⁵⁰⁾ C. O. GUSS et R. ROSENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2549.

⁽⁵¹⁾ O. RIOBÉ et H. COTTIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1783.

Les conditions d'expérience de la synthèse de Gabriel ont été modifiées : on peut opérer avec ou sans solvant, en présence de CO_3K_2 ou de KOH alcoolique. Nous avons utilisé une méthode dans laquelle imide et halogénure réagissent en présence de CO_3K_2 et sans solvant. L'alcalinité du milieu ne nous ayant pas permis de préparer les imides substitués des dérivés halogénés en 4 et 5, nous nous sommes limités à la nor-canthalidine.



Cette méthode qui n'exige pas l'isolement du dérivé potassé intermédiaire évite les pertes d'imide et, de plus, elle est plus rapide. Cette rapidité dépend d'ailleurs à la fois de l'imide et de l'halogénure. Non seulement la mobilité de l'halogène ou de l'hydrogène liés à l'azote, mais encore le point de fusion de l'imide et le point d'ébullition de l'halogénure, entrent en ligne de compte. Plus le point de fusion de l'imide est bas, plus la réaction pourra se faire à basse température. Plus le point d'ébullition de l'halogénure est élevé, plus la réaction se fait facilement.

Notre étude a consisté à comparer les vitesses de réaction des halogénures d'alcyle avec les imines phthaliques et nor-canthalidiniques. Riobé et Cottin ont montré qu'avec les halogénures de pentène-4 yle, d'*n*-hexène-4 yle, la synthèse de Gabriel est longue et exige un chauffage prolongé dans les fractions de pétrole à haut point d'ébullition (180°). De fait, le N-benzylimide et le N-hexylimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique se préparent avec un rendement très supérieur et à une température beaucoup plus basse que les mêmes imides phthaliques. L'allylimide et le pentène-4 ylimide, presque impossibles à obtenir dans la série de l'imide phthalique, sont obtenus avec des rendements très acceptables à partir du canthalidimide.

La différence de préparation trouve sa contrepartie dans la saponification de ces composés pour obtenir les amines primaires. Sans avoir pu établir quantitativement cette comparaison, nous avons constaté que la saponification des imides de l'anhydride phthalique est beaucoup plus rapide que celle des canthalidimides et nous ne pouvons arriver à un rigoureux bilan, ni établir l'avantage certain de l'imide canthalidinique sur l'imide phthalique dans la préparation des amines primaires.

II

Les condensations de l'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique avec le phénol⁽⁵²⁾ et la résorcine⁽⁵²⁾ ne présentent aucune difficulté

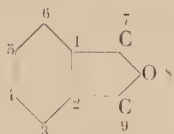
(52) BOEYER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1871, 4, 658.

spéciale. Les produits isolés rappellent, par leurs propriétés, celles de la phtaléine et de la fluorescéine. Nous n'envisagerons qu'une préparation pour chaque cas, en laissant ouvert le champ à d'autres condensations avec les diphénols et les amino-phénols.

1) On considère ordinairement les phtaléines comme des dérivés du phtalide, que l'on numérote ainsi :



En adoptant cette nomenclature, la phtaléine de la nor-cantharidine serait le dihydroxy-4',4'' diphényl-3,3 endoxo-4,7 hexahydrophtalide. Cette numérotation présente l'inconvénient de modifier la numérotation adoptée dès le début de notre travail. Nous proposons transitoirement la numérotation suivante :



et la phtaléine de la nor-cantharidine sera donc : le dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophtalide. Ce produit est incolore en milieu acide et rouge en milieu alcalin.

L'étude au moyen de l'électrophotomètre de Jobin et Yvon, d'une solution alcoolique à $555 \cdot 10^{-6}$ g par litre, dans une gamme de longueurs d'onde échelonnées de $0,49 \mu$ à $0,70 \mu$ montre qu'il s'agit d'un indicateur de *pH* unicolore, dont la densité optique maxima se trouve à $0,55 \mu$. Pour cette longueur d'onde, la densité optique varie de 0 à 20 pour des *pH* allant de 8,4 à 10,6. Toutefois, le passage de la forme incolore à la forme colorée n'est sensible qu'à partir du *pH* = 9,9,2, *pH* nettement plus élevé que celui observé avec la phtaléine du phénol dont la coloration apparaît à *pH* = 8.

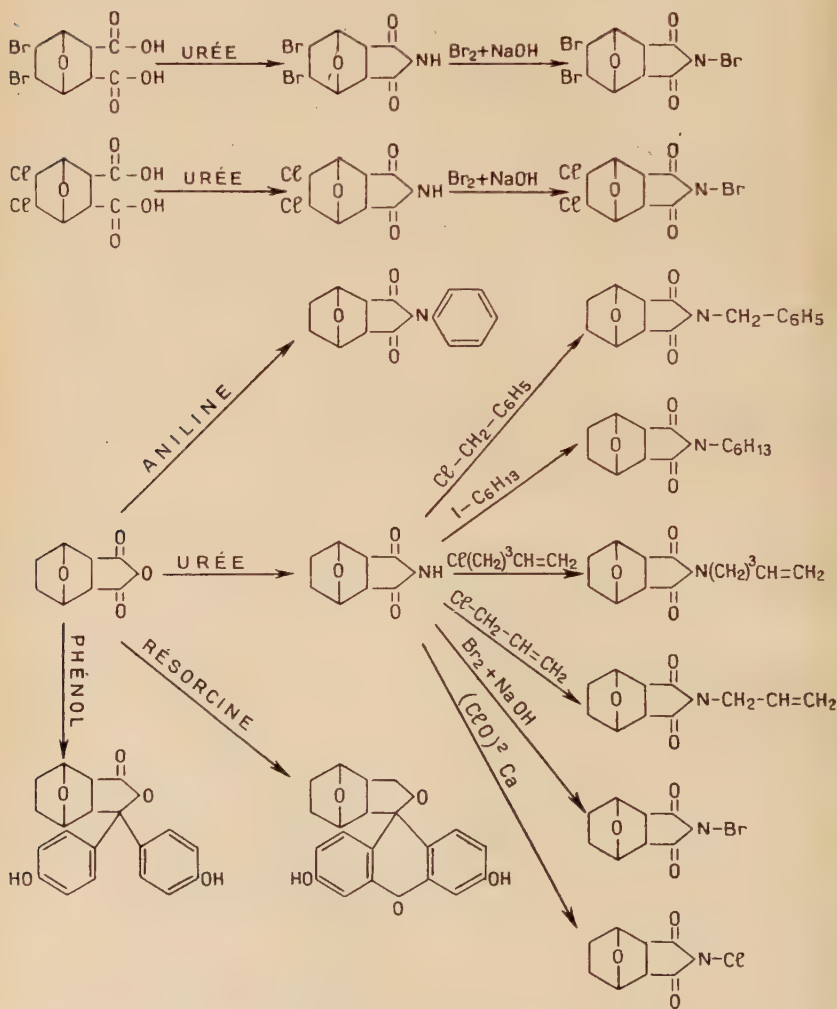
2) Les solutions alcalines du dihydroxy-4',4'' époxy-2',2'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophtalide provenant de la condensation de la nor-cantharidine avec la résorcine sont rouge foncé. Elles présentent une fluorescence vert foncé à la lumière solaire et bleue à la lumière de Wood. En solution dans la soude N/10, la fluorescence passe par un maximum pour une concentration de $3 \cdot 10^{-2}$ mol-g par litre. Elle est donc très inférieure à celle de la fluorescence phtalique.

En solution alcoolique, elle peut alors être utilisée comme indicateur

dans le dosage des chlorures suivant la méthode de Fagens. Au point d'équivalence ⁽⁵³⁾ ⁽⁵⁴⁾, il apparaît une teinte violette sur le précipité de chlorure d'argent, due à l'adsorption de la fluorescence.

L'addition de brome sur cette « fluorescéine » donne un produit brun en solution alcoolique et rouge en milieu alcalin. Ce composé serait peut-être intéressant comme antiseptique à l'état de dérivé mercuriel.

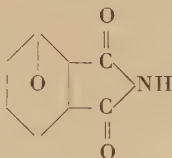
TABLEAU D



⁽⁵³⁾ M. KOLTHOFF et V. A. STENGER, *Volumetric Analysis*, I. Intersc. Publ., New York, 1942.

⁽⁵⁴⁾ O. TOMICEK, *Chemical indicators*. Butterworths Sc. Publ., Londres, 1951.

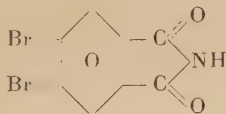
Partie expérimentale.

Imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydroph talique ($C_8H_9NO_3$) :

Un mélange pulvérisé et homogène de 40 g d'anhydride endoxo-3,6 hexahydroph talique (vésicant) et de 7,5 g d'urée est introduit dans un erlenmeyer de 250 cm³ que l'on chauffe au bain d'huile. La masse commence à fondre à 120° et le gaz carbonique se dégage à partir de 130°. On laisse la température s'élever jusqu'à 135°. Au bout de 40 minutes, le dégagement gazeux cesse, la masse cristallise en doublant sensiblement de volume. On laisse refroidir ; on reprend par 30 cm³ d'eau. Le produit essoré et lavé avec un peu d'eau est séché à l'étuve à 100°.

On obtient 36 g (rendement : 90 p. 100) d'un produit blanc cristallisé se sublimant à la chaleur sans se décomposer. Il est soluble dans l'alcool éthylique, le chloroforme, l'acétone, le tétrahydrofuranne, le dioxanne et l'acétate d'éthyle et peu soluble dans le cyclohexane, le benzène, le tétrachlorure de carbone. Il peut être purifié par recristallisation dans l'alcool méthylique. Il fond à 185°.

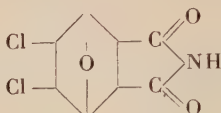
Anal. : Tr. p. 100 : C, 58,10 ; H, 5,90 ; N, 8,41. — *Calc.* : C, 57,48 ; H, 5,40 ; N, 8,38.

Imide de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydroph talique ($C_8H_7NBr_2O_3$) :

Même méthode à partir de 4,8 g d'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydroph talique et de 0,5 g d'urée. Température de la réaction : 175°. On obtient 3,5 g d'un produit jaunâtre recristallisable dans l'alcool méthylique et fondant à 227°. Rendement : 81 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 4,19 ; Br, 49,81. — *Calc.* : N, 4,30 ; Br, 49,23.

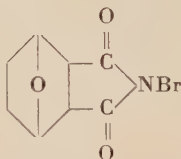
Imide de l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique
($C_8H_7NCl_2O_3$) :



Même méthode à partir de 25 g d'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique et de 6 g d'urée. Température de la réaction : 180° . On obtient 15 g d'un solide rougeâtre fondant à 217° et recristallisable dans l'alcool méthylique. Le rendement est de 60 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 6,00 ; Cl, 29,91. — Calc. : N, 5,95 ; Cl, 30,08.

N-bromoimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_8H_8NBrO_3$) :



Dans un ballon de 250 cm³ à une tubulure, refroidi à la glace et muni d'un agitateur mécanique, on place 1,5 g de soude dans 10 cm³ d'eau et 7 g de glace pilée, puis on introduit 5,9 g de l'imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique. On agite vigoureusement pour parfaire la dissolution, puis on fait tomber rapidement 5,6 g de brome : un précipité blanchâtre se dépose au fond du ballon. On essore sur Büchner, on lave à l'eau glacée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. On obtient 4,5 g d'un produit légèrement jaunâtre, que l'on peut recristalliser dans une grande quantité d'eau bouillante. Il fond à 195° . Le produit est soluble dans le chloroforme et l'éther. Il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone, à l'inverse du N-bromosuccinimide. Il déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium. Rendement : 45 p. 100.

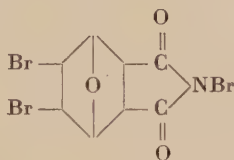
Anal. : Tr. p. 100 : N, 5,89 ; Br, 32,78. — Calc. : N, 5,69 ; Br, 32,52.

Emploi comme agent d'hypohalogénéation. — *Addition de l'acide hypobromeux à l'anhydride endoxo-3,6 Δ₄ tétrahydrophthalique par le N-bromoimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique.* — **BROMHYDRINE DE L'ACIDE ENDOXO-3,6 DIHYDROXY-4,5 HEXAHYDROPH TALIQUE** ($C_8H_9BrO_6$). — Dans un ballon à une tubulure, de 50 cm³, muni d'un agitateur mécanique, on introduit 1,2 g de N-bromoimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique dans 7 cm³ d'une solution aqueuse à

10 p. 100 d'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique. Après 3 heures d'agitation on essore le précipité sur Buchner et on lave à l'eau ; on obtient 0,5 g d'un produit blanc cristallisé, que l'on purifie par recristallisation dans l'eau bouillante. Il fond à 204°. Rendement : 46 p. 100 (3).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 34,35 ; H, 3,05 ; Br, 28,65. — Calc. : C, 34,20 ; H, 3,20 ; Br, 28,50.

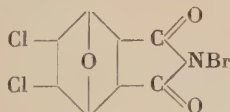
N-bromoimide de l'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique ($C_8H_6NBr_3O_3$) :



Suivant la technique décrite ci-dessus, à partir de 3,5 g d'acide endoxo-3,6 dibromo-4,5 hexahydrophthalique et de 1,3 g de brome, on obtient 2,5 g d'un produit jaunâtre que l'on recristallise dans une grande quantité d'eau bouillante. Il fond à 218°. Le produit est soluble dans le chloroforme et déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium. Le rendement est de 58 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : Br total, 59,25 ; Br imidé, 19,54 ; N, 3,15. — Calc. : Br total : 59,40 ; Br imidé, 19,80 ; N, 3,45.

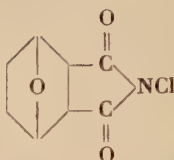
N-bromoimide de l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique ($C_8H_6NBrCl_2O_3$) :



Même technique à partir de 5 g de l'imide de l'acide endoxo-3,6 dichloro-4,5 hexahydrophthalique et de 5 g de brome, en agitant très énergiquement. On obtient un produit recristallisé dans l'eau bouillante et fondant à 160°. Il est soluble dans le chloroforme et assez soluble dans l'eau. Il déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium.

Anal. : Tr. p. 100 : Br imidé, 25,08 ; N, 4,40. — Calc. : Br imidé, 25,47 ; N, 4,59.

N-chloroimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_8H_8NClO_3$) :

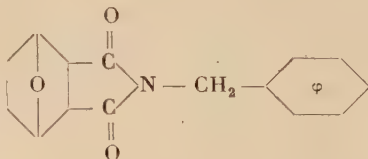


Dans un ballon de 250 cm³ à une tubulure, muni d'un agitateur mécanique et refroidi à la glace, on introduit 3,8 g d'imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique et 5 g de glace pulvérisée. On ajoute alors, en agitant vigoureusement, 110 cm³ d'une solution saturée de chlorure de chaux. Un précipité se rassemble au fond du ballon; on essore. Le N-chloroimide étant notablement soluble dans l'eau, le filtrat est extrait au chloroforme. Après filtration, le chloroforme séché sur sulfate de sodium abandonne, après évaporation sous vide, une nouvelle quantité de N-chloroimide.

On obtient ainsi 2,10 g d'un produit fondant à 122°5, dont la solution chloroformique acétique déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium. Le rendement est de 45 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 7,20 ; Cl, 17,57. — Calc. : N, 6,96 ; Cl, 17,66.

N-benzylphthalimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_{15}H_{15}NO_3$) :



Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et chauffé au bain d'huile, on introduit 10 g d'imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique mélangé au mortier avec 5 g de carbonate de potassium desséché. On ajoute ensuite 15 g de chlorure de benzyle redistillé sur huile de lin. On chauffe 3 heures à 140° et le gaz carbonique se dégage doucement.

Vers la fin de la réaction, la masse prend un aspect gélatineux. On laisse refroidir. Après avoir ajouté 50 cm³ d'eau et adapté un réfrigérant descendant, on entraîne l'excès de chlorure de benzyle par hydrodistillation.

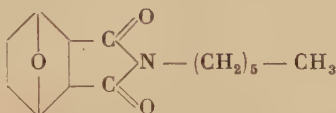
Le résidu du ballon est versé dans un bécber. On sépare une couche supérieure aqueuse et une couche inférieure huileuse qui cristallise après amorçage avec un agitateur en verre. On essore sur Buchner; on lave à fond avec de l'eau, puis avec de l'alcool éthylique à 50 p. 100.

On obtient 15 g d'un produit que l'on peut purifier par recristallisation dans 15 fois son poids d'alcool éthylique à 50 p. 100. Il fond à 112°. Le rendement est de 96 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 5,60. — Calc. : N, 5,44.

Remarque. — Nous avons préparé de la même manière le N-benzylphthalimide, en chauffant pendant 3 heures à 190° du phthalimide avec du carbonate de potassium et du chlorure de benzyle. Le rendement n'a été que de 79 p. 100.

N-hexylimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_{14}H_{21}NO_3$) :

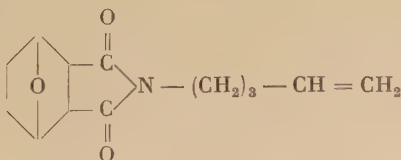


Préparé par la même méthode en chauffant pendant 3 heures, vers 140°, un mélange intime de 10 g d'imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique, de 5 g de carbonate de potassium desséché, et de 26 g d'iodure d'hexyle, on obtient 11,5 g d'un produit cristallisé, blanc, que l'on redissout dans 2 fois et demie son poids d'alcool éthylique à 50 p. 100. Fusion 29°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 5,59. — Calc. : N, 5,57.

Remarque. — Nous avons préparé de la même façon le N-hexylphthalimide, en chauffant 3 heures à 190° l'iodure d'hexyle avec du carbonate de potassium et du phthalimide. Le rendement est sensiblement le même.

N-penténylimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_{13}H_{17}NO_3$) :

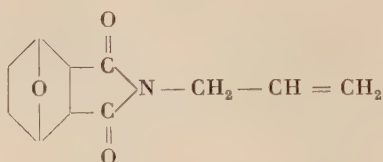


Même méthode en chauffant pendant 6 heures à 200° un mélange de 6,5 g de chlorure de pentène-4 yle, de 5 g d'imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique et 2,5 g de carbonate de potassium desséché. On obtient ainsi des cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 25°. Le rendement est de 37 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 6,03. — Calc. : N, 5,95.

Remarque. — Nous avons essayé de préparer de la même façon le penténylimide à partir de 5 g de phthalimide, de 7 g de chlorure de pentényle et de 2,5 g de carbonate de potassium. Après un chauffage de 6 heures à 250°, nous avons récupéré 6,7 g de chlorure de pentényle ; la réaction ne s'est donc pas effectuée.

N-allylimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_{11}H_{13}NO_3$) :

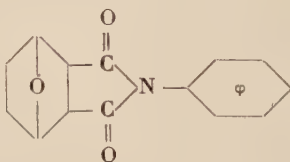


Même méthode en chauffant pendant 6 heures à 220° un mélange intime de 5 g d'imide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique, de 2,5 g de carbonate de potassium desséché et de 5 g de chlorure d'allyle fraîchement distillé sur huile de lin, on obtient 4 g d'un produit que l'on recristallise dans 3 fois et demie son poids d'alcool éthylique à 50 p. 100. Il fond à 110°. Le rendement est de 64 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 6,65. — *Calc.* : N, 6,76.

Remarque. — En chauffant 5 heures à 250° un mélange de phthalimide, de chlorure d'allyle et de carbonate de potassium, on obtient une quantité infime de N-allylimide phthalique.

N-phénylimide de l'acide endoxo-3,6 hexahydrophthalique
($C_{14}H_{13}NO_3$) :



Dans un gros tube à essai en pyrex, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 2,5 g d'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique et 2 cm³ d'aniline. Le mélange se prend en masse. On homogénéise avec un agitateur en verre et on porte au bain d'huile à 170°. Au bout d'une heure et demie, on laisse refroidir. Le milieu se prend en une masse très dure, que l'on désagrége en la reprenant par quelques centimètres cubes d'eau bouillante.

Après avoir essoré et lavé à l'éther pour éliminer l'aniline, on recris-

tallise dans l'alcool éthylique. On obtient 2,7 g d'un produit bien cristallisé fondant à 165°. Le rendement est de 78 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 5,56. — *Calc.* : N, 5,80.

Étude comparée des vitesses de réaction des halogénures d'alcoyles sur les imides phtaliques et nor-cantharidiniques.

Nous avons étudié les vitesses de réaction de différents chlorures aromatiques et aliphatiques saturés ou non, sur les imides phtaliques et nor-cantharidiniques, en faisant réagir à chaque fois 1/1 000 de molécule d'imide avec 1/2 000 de molécule de carbonate de potassium desséché et 2/1 000 de molécule d'halogénure.

Les réactions ont été faites dans des tubes en pyrex de même dimension, munis d'un réfrigérant ascendant, et plongés au même instant dans un bain d'huile à égale distance du centre et immergés à la même profondeur. Après une heure de chauffage à des températures variables suivant la nature de l'halogénure, les tubes sont refroidis rapidement et le chlorure de potassium formé au cours de la réaction est dosé par la méthode de Charpentier-Volhard, en utilisant des solutions de nitrate d'argent N/10 et de sulfocyanure de potassium N/10.

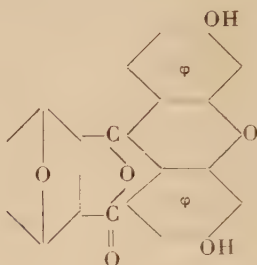
La différence entre les résultats des 2 dosages peut être comparée à la différence des vitesses de réaction des imides.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Halogénure	Température	Durée	Volume de NO_3Ag N/10 utilisé		Quantité d'imide ayant réagi	
			Imide nor-cantharidinique	Imide phtalique	Nor-cantharidinique (p. 100)	Phthalique (p. 100)
Chlorure de benzyle . . .	140°	1 h.	6,9 cm ³	1,4 cm ³	69	14
Chlorure d'allyle . . .	140°	1 h.	0 cm ³			
Chlorure d'allyle . . .	240°	1 h.	5,9 cm ³	0,7 cm ³	59	7
Chlorure de N-butyle . . .	140°	1 h.	0	0		
Chlorure de N-butyle . . .	220°	1 h.	4,3 cm ³	0,8 cm ³	43	8
Chlorure de pentène-4 yle.	200°	1 h.	6,9 cm ³	0,8 cm ³	69	8

L'imide de la nor-cantharidine réagit 5 à 8 fois plus rapidement que le phthalimide.

Epoxy-2',2'' dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide ($C_{20}H_{16}O_6$) :



10 g de nor-cantharidine (vésicant) mélangés intimement avec 14 g de résorcine sont introduits dans un erlenmeyer de 250 cm³ chauffé progressivement au bain d'huile. Vers 80° la masse fond. On ajoute alors 6,5 g de chlorure de zinc fondu et pulvérisé. On laisse la température s'élever à 170°. On chauffe pendant 3 heures et demie ; la masse se solidifie et brunit. Après refroidissement vers 100°, on ajoute 75 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 p. 100 et on porte à ébullition quelques minutes. Après refroidissement on décante la partie liquide ; le résidu noirâtre qui reste dans l'erlenmeyer est lavé avec un peu d'eau, et dissous dans 200 cm³ de soude à 5 p. 100. Après filtration sur laine de verre, on ajoute à la solution rouge brunâtre 55 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 50 p. 100. Un précipité rouge se forme. On l'essore et on le lave à fond avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent en milieu nitrique.

On obtient ainsi 15 g d'un produit rouge, pulvérulent, que l'on purifie par redissolution dans de la soude à 5 p. 100 et reprécipitation par de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100. Après lavage à l'eau, on sèche à l'étuve à 100°. Le produit ainsi obtenu est soluble dans l'alcool éthylique qu'il colore en rouge brunâtre. Il est peu soluble dans l'eau qu'il colore en rouge pâle. Il fond à 280°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,45 ; H, 4,55. — Calc. : C, 68,18 ; H, 4,54.

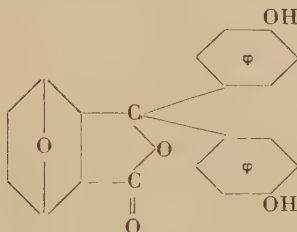
Dibromo-époxy-2',2'' dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide ($C_{20}H_{14}Br_2O_6$). — Dans un petit ballon à 2 tubulures, muni d'un agitateur mécanique, contenant 3 g d'époxy-2',2'' dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide finement pulvérisé et 4 cm³ d'alcool éthylique, on introduit goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome, 1,8 g de brome. L'addition dure 5 minutes. Un abondant précipité se forme ; essoré et lavé avec l'alcool éthylique, il donne 4 g d'un produit brunâtre que l'on purifie par dissolution dans une solution aqueuse concentrée de carbonate de sodium et reprécipitation par une solution aqueuse d'acide acétique à 20 p. 100.

additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le rendement est de 92 p. 100.

Le dérivé bromé est insoluble dans l'eau et dans l'alcool méthylique ; il est légèrement soluble dans l'alcool éthylique qu'il colore en marron. La solution aqueuse alcaline est rouge violacé. Il fond à 285°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 47,80 ; H, 2,75 ; Br, 31,30. — Calc. : C, 46,87 ; H, 3,12 ; Br, 31,24.

Dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide ($C_{20}H_{18}O_5$).



Dans un ballon de 1 litre à large col, on chauffe au bain d'huile à 115°, 10 g d'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique avec 14 g de phénol et 4 cm³ d'acide sulfurique concentré. Au bout de 9 heures, on laisse refroidir ; on reprend par 400 cm³ d'eau et on porte à ébullition pendant 4 heures, en renouvelant l'eau au fur et à mesure de son évaporation ; on filtre à chaud. Le résidu noirâtre est dissous dans la soude à 10 p. 100. La solution est rouge. De cette solution on reprécipite, par l'acide acétique à 20 p. 100 contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, 5 g d'un produit brun que l'on sèche à l'étuve à 110°. Il fond à 260°. Le rendement est de 25 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100. : C, 69,40 ; H, 4,75. — Calc. : C, 71,00 ; H, 5,32.

Détermination de la zone de pH de virage du dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide.

L'étude de l'apparition et de la variation de l'intensité de la coloration du dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide, en fonction de la longueur d'onde et du pH, a été faite au moyen d'un électrophotomètre de Jobin et Yvon.

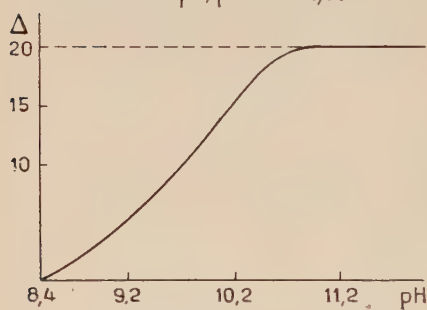
On utilise pour chaque mesure 2 cm³ de solution tampon de pH 7,8 à 11,2 variant régulièrement de 0,2 unité, préparée en utilisant l'échelle de Clark et Lubs. A ces 2 cm³ on ajoute 20 gouttes (0,25 cm³) d'une solution alcoolique de dihydroxy-4',4'' diphényl-7,7 endoxo-3,6 hexahydrophthalide à 0,05g p. 1 000 (soit 0,000125 g). Le volume étant de

2,25 cm³, la concentration en dihydroxy-4',4'' diphenyl-7,7 endoxo-3,6 hexahydroptalide est de 555×10^{-6} g p. 1 000.

En portant les longueurs d'onde en abscisses et les densités optiques

TABLEAU E

Variation de la densité optique en fonction du pH, pour $\lambda = 0,55$



trouvées en ordonnées, on détermine une famille de courbes exprimant pour chaque pH la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

En portant sur un graphique, en abscisses les différents pH et en ordonnées les densités optiques correspondantes pour la longueur d'onde de $\lambda = 0,55$, on construit une courbe qui représente une variation de la densité optique en fonction du pH.

CONCLUSION

Notre travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés du dérivé d'addition du furanne avec l'anhydride maléique et de son produit d'hydrogénation : la nor-canthalidine.

L'action vésicante de ces produits et de leurs dérivés de substitution — ou de transformation — a considérablement gêné les préparations de certains composés ; d'ailleurs, l'étude physiologique et pharmacodynamique de tous ces dérivés reste à faire. Quand on sait déjà, par expérience, les différences qui existent à ce sujet entre la cantharidine et la nor-canthalidine, on peut se demander quel serait l'effet vésicant des produits d'addition des diméthylfurannes sur l'anhydride maléique.

Le manque de stabilité à la chaleur, des composés possédant une liaison éthylénique en 4-5, a beaucoup perturbé notre travail, et nous avons noté à chaque chapitre les difficultés rencontrées. La rupture facile de ces dérivés dans toutes les réactions s'effectuant à température élevée, pourra peut-être permettre la préparation de certains produits inaccessibles par d'autres voies.

Nous avons montré que la fonction anhydride conservait ses principales propriétés, et particulièrement sa possibilité de transformation en esters acide et neutre ; que la double liaison en 4-5, si facilement hydrogénée, se prêtait plus ou moins facilement à l'addition d'halogènes, d'acides hypohalogénés et d'hydroxyles ; mais la présence de ces

hydroxyles provoque, en certains cas, l'apparition d'une structure spatiale qui rend l'estérification de la fonction anhydride, ou la réduction de la fonction ester, plus difficile.

Nous avons pu établir un parallèle entre l'anhydride phthalique et l'anhydride endoxo-3,6 hexahydrophthalique dans la condensation avec les amines, les phénols et quelques diphénols. La formation d'imides permet d'envisager une nouvelle méthode de préparation des amines primaires, peut-être plus rentable que la synthèse de Gabriel. La synthèse de composés du genre des rhodamines pourrait certainement ajouter à la série des indicateurs colorés et fluorescents, certains réactifs de l'analyse minérale.

Dans la réduction par LiAlH_4 des esters neutres des acides endoxo-3,6 phthaliques, nous avons mis en évidence l'influence du solvant qui établit une véritable sélectivité sur la réduction de ces fonctions esters. Il faudrait étudier l'extension de cette sélectivité sur d'autres diesters, et permettre ainsi l'accès à une nouvelle voie de synthèse d'acides-alcools.

Ces conclusions montrent que le champ d'investigation est très vaste et que, malgré les difficultés d'expérimentation dues à l'agressivité des produits, et souvent aux faibles rendements des réactions, l'étude de la nor-canthalidine et de l'anhydride endoxo-3,6 Δ_4 tétrahydrophthalique, peut nous permettre d'effectuer beaucoup d'autres synthèses, spécialement celles de composés aromatiques, par ouverture du pont « endoxo ».

CONTRIBUTION A L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE PAR IRRADIATION DANS LES NEUTRONS DE L'ALUMINIUM ET DU FER DE TRÈS HAUTE PURETÉ (*)

Par JEAN GAITTET

INTRODUCTION

La méthode de purification dite de la « zone fondue » permet d'obtenir des métaux de très haute pureté où les impuretés ne sont présentes qu'à des teneurs de l'ordre de la partie par million (ou p.p.m.) et même d'un centième de partie par million (10^{-8}). Ces métaux de très haute pureté sont préparés en petites quantités et les différentes études, physique, chimique, métallographique, etc. effectuées sur ces métaux laissent peu de métal disponible pour doser le plus grand nombre possible d'impuretés, ce qui est nécessaire si l'on veut estimer le titre réel de ces métaux.

Ces trois conditions : très faible concentration en impuretés, quantité limitée de métal disponible, nécessité de doser le maximum d'impuretés, posent un problème d'analyse : doser de la façon la plus sensible le plus grand nombre d'impuretés sur une même prise d'essai.

Nous avons donc développé la méthode d'analyse par activation employée au Laboratoire du Professeur Chaudron à Vitry (1), méthode qui consiste à séparer chimiquement les radioisotopes créés par bombardement neutronique. Après séparation, la radioactivité de ces radioisotopes est mesurée et comparée à celle d'étalons. Nous avons donc trois critères d'identification : la séparation chimique, la période de décrois-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 30 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

sance du radioisotope et l'énergie de ses photons γ . Grâce à cette technique, nous pouvons doser une quarantaine d'éléments sur une prise d'essai de un gramme. Une dizaine d'autres éléments ne peuvent être dosés que sur des prises séparées.

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse à différents échantillons d'aluminium et de fer. Nous avons pu préciser la pureté de divers métaux purs industriels employés comme matériaux de base et choisir ainsi ceux qui devaient être soumis à divers traitements de purification et en particulier à la méthode de la « zone fondue ». Grâce à ces analyses nous pouvons évaluer le titre réel des différents échantillons d'aluminium et de fer de très haute pureté obtenus par la méthode de la « zone fondue » et confirmer les titres obtenus par des méthodes physiques telles que la mesure de la résistance résiduelle à basse température. Enfin, ces analyses ont permis de mettre en évidence la présence, dans l'aluminium et le fer purifiés par la méthode de la « zone fondue », de petites quantités d'impuretés, de l'ordre de la partie par million, qui ne sont pas éliminées par ce procédé de purification.

L'analyse par activation est la seule méthode d'analyse permettant de doser simultanément un très grand nombre d'éléments sur une même prise d'essai sans craindre les pollutions par introduction d'impuretés étrangères. Elle prend donc une importance très grande dans l'étude des métaux de très haute pureté.

Notre travail se divise en trois parties :

Chapitre Premier. — Principe de l'analyse par irradiation à la pile atomique.

Chapitre II. — Analyse systématique de l'aluminium de haute pureté après irradiation dans les neutrons.

Chapitre III. — Analyse systématique du fer de haute pureté après irradiation dans les neutrons.

CHAPITRE PREMIER

I. Principe de l'analyse par irradiation. — Si l'on bombarde le noyau d'un atome avec des particules élémentaires (n , p , d , photons γ) on produit des réactions nucléaires qui donnent d'autres noyaux qui sont très souvent radioactifs. Ainsi chaque isotope naturel d'un élément donnera éventuellement un isotope radioactif ou radioisotope. Le principe de l'analyse consiste à séparer chimiquement les isotopes radioactifs créés et à comparer leurs activités à celles d'étalons irradiés dans les mêmes conditions et ayant subi les mêmes traitements chimiques.

La courbe de décroissance de l'activité, obtenue en portant en ordonnées le logarithme du nombre d'impulsions à la minute et en abscisses le temps, permet de vérifier la pureté radiochimique du précipité. Pour les radioisotopes de longues périodes, il est plus commode d'utiliser la spectrométrie du rayonnement γ qui permet de mesurer l'énergie des photons γ émis.

L'emploi simultané des méthodes de séparations chimiques, d'analyse des courbes de décroissance des radioactivités et de la spectrométrie γ permet d'identifier un radioisotope à la fois par ses propriétés nucléaires : période, nature et énergie du rayonnement émis, et par ses propriétés chimiques ; on admet que l'isotope radioactif a les mêmes propriétés chimiques que l'élément de même numéro atomique ; ceci est parfois inexact si le radioisotope se trouve sans « entraîneur », c'est-à-dire en l'absence de toute quantité pondérable d'un autre isotope (stable) du même élément.

II. Sensibilité de l'analyse par irradiation. — La quantité d'un radioisotope produite dépend de la durée d'irradiation, du flux de particules et de la section efficace de la réaction pour l'isotope irradié (1) ; seuls peuvent varier le flux des particules et le temps d'irradiation. Pour un flux déterminé on obtient 93,7 p. 100 de la radioactivité à saturation en irradiant un temps égal à quatre fois la période du radioisotope produit (fig. 1), par conséquent une irradiation courte favorise la formation des isotopes de courte période, au contraire, une longue irradiation permet d'accroître la radioactivité des isotopes de longue période sans augmenter pour cela celle des isotopes de courte période ; pour pouvoir détecter la radioactivité due à ces derniers il faudra effectuer des séparations chimiques poussées. Dans ce travail nous avons utilisé exclusivement les neutrons produits par les piles atomiques (pile EL 2 de Saclay ; flux $2,2 \times 10^{12}$ n/cm²/sec ; durée 145 heures).

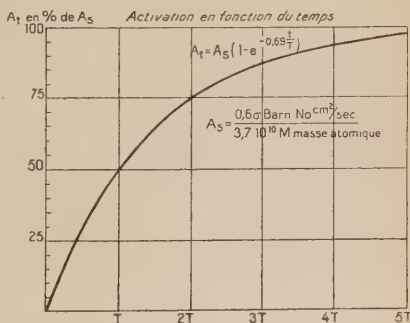


Fig. 1. — Croissance de la radioactivité d'un isotope en fonction de la durée d'irradiation.

III. Causes d'erreurs. — Les principales causes d'erreurs sont surtout dues à :

1) **Auto-absorption des neutrons.** — Le parcours des neutrons dans les métaux n'est pas infini et dépend de leur section efficace d'absorption. Certains métaux très absorbants ne pourront être irradiés que sous de faibles épaisseurs (1).

2) **Auto-absorption du rayonnement β .** — Une cause d'erreur vient de l'atténuation de la radioactivité mesurée : soit par absorption du rayonnement émis par le précipité ou bien par une détermination erronée de la radioactivité (répartition défectueuse du précipité sur le filtre ou mauvaise position de ce dernier sous la fenêtre du compteur). Cette cause d'erreur pourra être évitée en précipitant l'isotope radioactif de l'étalon sous la même forme chimique et avec la même quantité d'entraîneur que l'isotope radioactif de l'échantillon et en utilisant des systèmes de filtration et de comptage identiques à ceux utilisés au Laboratoire de Vitry (2) (2 bis).

3) **Réactions parasites.** — A. *Réactions de type (n, p) et (n, α) .* — En bombardant le noyau d'un atome avec des neutrons rapides, par exemple d'énergie supérieure à 1 MeV environ, nous allons obtenir des réactions du type (n, p) ou (n, α) . Ces réactions perturbent parfois le dosage d'un élément. L'aluminium, par suite d'une réaction (n, α) fausse le dosage du sodium (1) ; le fer par suite d'une réaction (n, p) pourra fausser le dosage du manganèse. Les données numériques de cette réaction sont identiques à celles de la réaction (n, α) de l'aluminium (3). Ainsi la teneur apparente en manganèse d'un fer de haute pureté varie de 0,1 p.p.m. à 1,6 p.p.m. selon la position d'irradiation dans la pile. Cette dernière valeur est obtenue après irradiation dans le canal axial de « Zoé » où la proportion de neutrons rapides est relativement élevée.

Cependant certaines de ces réactions peuvent servir à des fins analytiques comme dans le cas du dosage du soufre par le radiophosphore 32.

B. *Réactions en cascades.* — L'isotope radioactif produit à partir d'un isotope stable par la réaction (n, γ) se désintègre en général en émettant des β^- ; l'isotope auquel on aboutit a le même nombre de masse mais un numéro atomique supérieur d'une unité. Ce nouvel isotope peut être radioactif et se désintégrer suivant sa période ou bien être stable et s'activer de nouveau. On pourra également activer de nouveau un isotope radioactif qui donnera un nouvel isotope radioactif. Les trois cas cités furent observés par Cornish (5).

C. *Réactions de fission.* — Les éléments dont certains isotopes sont fissiles comme le thorium ou l'uranium peuvent fausser le dosage de certains éléments si l'on ne connaît pas l'activité des différents radioisotopes produits par la fission à partir d'une quantité connue de matériaux fissiles (6). L'uranium est, des deux, le plus gênant, car ^{235}U donne

des produits de fission par irradiation dans les neutrons thermiques. Il sera possible de s'assurer de la présence de l'uranium en déterminant l'activité du tellure de fission de période 77 heures ou de son fils, l'iode 132 de période 2,4 h.

Pour le thorium, la fission est provoquée par les neutrons très rapides et en général la radioactivité de ces produits de fission sera beaucoup plus faible (6) ; il peut être dosé aisément par le protoactinium 233 (27,4 jours) qui dérive du thorium 233 par émission de β^- avec une période de 23,2 min.

D. Réactions de spallation. — Lorsque le neutron incident a une énergie très élevée, il peut éjecter des noyaux des atomes de la cible plusieurs nucléons ; finalement le noyau résiduel a une masse notablement inférieure à celle du noyau bombardé. On a alors des réactions du type, $(n, 3\alpha, 6n)$; $(n, 2\alpha, 4n)$, etc. Mais ces réactions n'ont lieu qu'avec des neutrons dont l'énergie est au moins de plusieurs dizaines de MeV. Le pourcentage de neutrons de fission ayant ces énergies est très faible (4) dans une pile atomique à neutrons thermiques ($\ll 10^{-5}$) et ce type de réaction ne peut fausser les résultats.

IV. Avantages et inconvénients de l'analyse par activation. — L'analyse par activation présente un avantage considérable qui est sa très grande sensibilité permettant souvent de doser le centième de partie par million (p. p. m.) ou mieux, sur une prise d'essai de 1 g environ, pour des flux moyens de l'ordre de 10^{12} n/cm²/sec. Cette très grande sensibilité permet de travailler sur des prises d'essai très faibles, ce qui est intéressant lorsque l'on étudie la répartition des impuretés dans un barreau purifié par la méthode de la « zone fondue » ; il sera également possible, en utilisant la technique des entraîneurs, de doser simultanément plusieurs éléments, ce qui accroît encore l'économie de métal.

Par contre, certains éléments dont la section efficace est petite, s'activent mal ce qui rend leur dosage peu sensible ; le fer et le calcium sont dans cette catégorie. D'autres éléments ont une période trop courte pour que l'on puisse envisager aisément des séparations chimiques après irradiation ; c'est le cas du titane, du vanadium, de l'aluminium.

Si aucune pollution n'est à craindre par les réactifs ou les récipients utilisés nous avons vu par contre certaines causes d'erreur auxquelles il est facile de remédier. Dans une analyse systématique on peut doser tous les éléments ayant une période égale ou supérieure à 2 heures. Notons que certains éléments dont les radioisotopes ont des périodes de quelques dizaines de minutes peuvent être dosés sur des prises d'essai séparées en utilisant à la fois de courtes irradiations et des manipulations chimiques spécialement étudiées : c'est le cas du baryum et du chlore dont on obtient facilement les radioisotopes ¹³⁹Ba (85 minutes) et ³⁸Cl (37 minutes).

V. Technique des entraîneurs. — Cette technique consiste à ajouter une quantité pondérable de l'élément (non irradié) dont on veut précipiter un isotope radioactif. Mais en effectuant cette précipitation nous coprecipiterons les isotopes des éléments ayant les propriétés chimiques identiques vis-à-vis de l'agent précipitant, d'où le nom d'« entraîneur » donné à cette quantité de matière pondérable ajoutée. Les « entraîneurs » sont en général préparés en solutions à 3 g du cation par litre.

L'emploi des entraîneurs va nous permettre par exemple d'épuiser la solution en ions du groupe que l'on veut séparer par des précipitations répétées après additions successives d'entraîneurs ; de ce fait nous pourrons utiliser la précipitation de composés assez solubles ou dont la précipitation est délicate comme l'arséniate ammoniaco-magnésien ($\text{AsO}_4\text{MgNH}_4, 6\text{H}_2\text{O}$).

Nous pourrons également utiliser des précipités peu volumineux. De plus on peut favoriser ou non l'adsorption d'un élément sur un précipité en ajoutant l'entraîneur avant ou après la précipitation ; par exemple, si l'on ajoute de l'entraîneur antimoine avant la précipitation de l'arséniate ammoniaco-magnésien, on constate la présence de quantités notables d'antimoine sur le précipité ; par contre, dans le cas où l'entraîneur antimoine n'est ajouté qu'au moment de la précipitation, la quantité de radio-antimoine coprecipitée devient très faible.

Mais tous ces entraînements par addition ou non d'entraîneurs doivent être contrôlés par de nombreux essais synthétiques effectués avec les isotopes radioactifs des éléments que l'on étudie. Ce qui est vrai à l'échelle des milligrammes cesse de l'être quand les quantités de matières en solutions sont des faibles fractions de microgramme.

Nous sommes également obligé de déterminer expérimentalement les rendements des séparations chimiques effectuées pour tous les éléments que nous dosons, car nous ne pouvons connaître le rendement par un simple dosage final de l'entraîneur récupéré après les traitements de purification, ce dernier n'étant pas ajouté en une seule fois au début des manipulations.

CHAPITRE II

Analyse systématique de l'aluminium de haute pureté après irradiation dans les neutrons.

Le titre des aluminiums très purs est calculé en tenant compte seulement de la teneur des impuretés silicium, fer, cuivre, ce qui donne des titres conventionnels de 99,9993 à 99,998 p. 100. Ce titre conventionnel ne représente pas la pureté réelle de l'échantillon car d'autres

impuretés ont été trouvées (7), et la présence de radioactivité sur certains sous-groupes chimiques laisse supposer la présence d'autres éléments non identifiés (1).

En développant les séparations chimiques et en utilisant des flux de neutrons élevés, nous avons cherché à mettre en évidence le maximum d'impuretés. Nous pouvons doser à l'heure actuelle une quarantaine d'éléments sur une prise d'essai de 1 g.

Description de la technique opératoire.

1° Irradiation et dissolution de l'échantillon. — L'échantillon d'aluminium est irradié sous forme massive avec différents étalons (cuivre, arsenic, manganèse) emballés dans de la feuille d'aluminium de

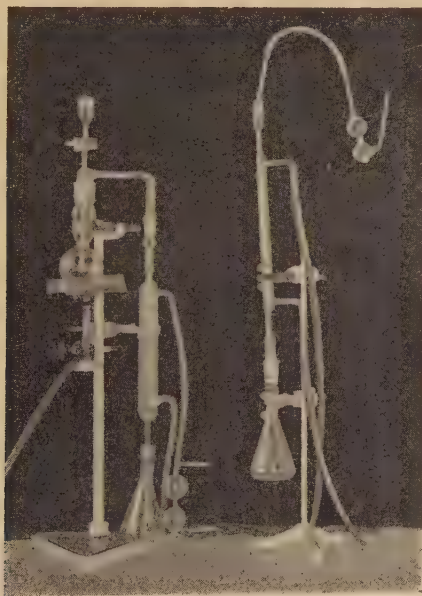


Fig. 2. — Appareillage utilisé pour l'attaque des échantillons (à droite) et la distillation des bromures (à gauche).

4/100 de millimètre d'épaisseur. L'irradiation est effectuée à la pile EL_2 de Saclay pendant une semaine (145 heures à 10^{12} n/cm²/sec).

Après irradiation, l'échantillon d'aluminium est décapé par de la soude diluée afin d'éliminer les impuretés de surface apportées au cours

des manipulations antérieures à son irradiation. De cette façon, nous sommes certain que la radioactivité est bien due aux impuretés de l'échantillon. Ce dernier est alors laminé puis décapé de nouveau avant d'être pesé.

Nous effectuons l'attaque par 30 cm³ d'acide chlorhydrique 5N et 3 cm³ de chlorure mercurique à 1 p. 100 dans un erlenmeyer surmonté d'une colonne à pointes et terminée à sa partie supérieure par un compte-bulles (fig. 2). Nous évitons ainsi les pertes par distillation des chlorures volatils.

Sur la solution ainsi obtenue, nous séparons en premier lieu l'ensemble des radioisotopes en cinq grands groupes qui sont ceux de la chimie minérale classique : sulfures précipitant en milieu acide fort dilué

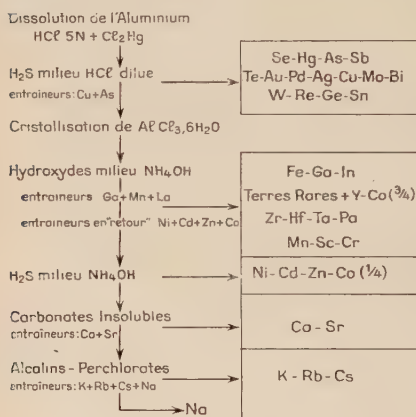


TABLEAU I. — Schéma, pour l'aluminium, des séparations chimiques effectuées pour séparer en cinq groupes les radioisotopes des impuretés.

ClH 4N à 2N, hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal, sulfures précipitant en milieu ammoniacal, alcalino-terreux, et alcalins (tableau I).

Nous allons décrire les séparations chimiques effectuées dans chacun de ces grands groupes pour isoler les différents radioisotopes qu'ils contiennent.

2° Groupe des sulfures précipités en milieu acide fort dilué. —

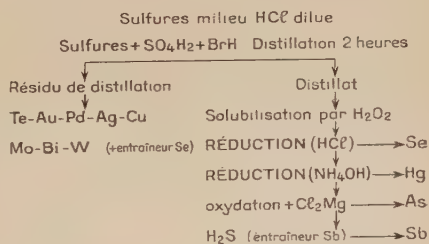
Après attaque de l'aluminium on ajoute 3 mg de cuivre et 6 mg d'arsenic entraîneurs à la solution qui est traitée par l'hydrogène sulfuré. Les précipités de sulfures de cuivre et d'arsenic vont « entraîner » également les radioisotopes des éléments suivants : antimoine, sélénium, molybdène, tungstène, bismuth, argent, or, mercure, étain, germanium, rhénium, tellure, palladium. Des essais synthétiques, effectués à l'aide de radioisotopes traceurs de ces éléments, ont montré que trois précipi-

tations au moins sont nécessaires pour éliminer complètement de la solution les ions de ces éléments.

On effectue alors une séparation en deux sous-groupes par distillation des bromures (8, 9). Les trois précipités sont introduits dans un appareil à distiller (fig. 2) dans lequel on ajoute 6 cm³ d'acide sulfurique concentré puis 10 cm³ d'acide bromhydrique pour distiller les bromures volatils que l'on recueille dans une fiole de « Fresenius » contenant suffisamment d'eau pour que les gaz barbotent. Après 1 heure de distillation on ajoute à froid 10 cm³ d'acide bromhydrique avant de poursuivre le traitement pendant le même temps, la distillation des bromures n'étant complète qu'au bout de 2 heures.

A. Distillat (tableau II). — Des essais synthétiques, effectués dans les mêmes conditions opératoires et avec les isotopes radioactifs des éléments précipitant sur les sulfures de cuivre et d'arsenic, nous ont

TABLEAU II. — Séparation du groupe des sulfures insolubles en milieu acide fort dilué. Distillat.



permis de vérifier les rendements de la distillation des bromures (tableau III) ainsi que les entraînements de certains éléments par les bromures volatils.

TABLEAU III

Rendement de la distillation des bromures des radioisotopes du groupe des sulfures précipités en milieu ClH. Entraîneurs : 30 mg de mercure et 18 mg d'arsenic. Entraîneur en retour : 9 mg de cuivre.

As.	100 p. 100	Te.	4 p. 100
Ge.	98 »	Bi.	2,1 »
Sb.	97 »	Pd.	1 »
Sn.	95 »	Mo.	1,5 »
Se.	94 »	W.	1,5 »
Hg.	93 »	Ag.	0,05 »
Re.	74 »	Cu.	0,01 »
Au.	21 »		

Parmi les éléments distillant nous avons étudié la séparation des éléments suivants : arsenic, antimoine, mercure et sélénium (tableau IV). Remarquons que si du rhénium est présent, on en retrouve 30 p. 100 environ sur le sulfure d'antimoine précipité en milieu réducteur.

Les bromures recueillis dans l'eau se décomposent et l'insoluble obtenu est solubilisé par addition de quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes et chauffage *modéré* de la solution.

TABLEAU IV

Groupe des éléments dont les bromures distillent.

Rendement de la séparation pour chaque élément et adsorption des radioisotopes du groupe sur chacun des précipités.

Éléments	Adsorption	Rendements (p. 100)
Se Réduction	As \leq 0,08 p. 100 Sb \leq 0,2 p. 100 Ge \leq 1,5 p. 100	80
Hg Réduction	As \leq 0,3 p. 100 Sb \leq 0,1 p. 100 Ge \leq 2 p. 100	90
As AsO ₄ MgNH ₄ , 6H ₂ O	Sb \leq 0,4 p. 100 Ge \leq 8 p. 100	95
Sb S ₃ Sb ₂		90

a) *Séparation du sélénium et du mercure.* — Après addition de 15 mg de sélénium entraîneur on le réduit par le chlorhydrate d'hydrazine. Le filtrat est épuisé en sélénium en effectuant un deuxième précipité. Sur ces précipités on retrouve la fraction de l'or qui a distillé sous forme de bromure.

La solution est alors neutralisée par l'ammoniaque et le mercure ajouté au moment de l'attaque précipite à l'état métallique. On le rassemble par une légère ébullition et après filtration on effectue un deuxième précipité sur le filtrat.

b) *Séparation de l'arsenic.* — Après oxydation du chlorhydrate d'hydrazine et des bromures en solution par l'acide nitrique, on ajoute de nouveau 10 cm³ d'acide nitrique et on porte à ébullition pendant 10 minutes pour oxyder l'arsenic. Après addition de 10 cm³ de mixture magnésienne (10) la solution est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à virage de la phénolphthaléine. La précipitation de l'arséniate ammoniacomagnésien a lieu à froid et il est nécessaire de favoriser la formation

de germes par grattage des parois avec un agitateur. On laisse en attente une demi-heure environ en agitant plusieurs fois. Sur le filtrat, on ajoute 10 mg d'arsenic, préalablement oxydé par 10 cm³ d'acide nitrique, pour effectuer un deuxième précipité. La même opération est répétée si une troisième précipitation est nécessaire.

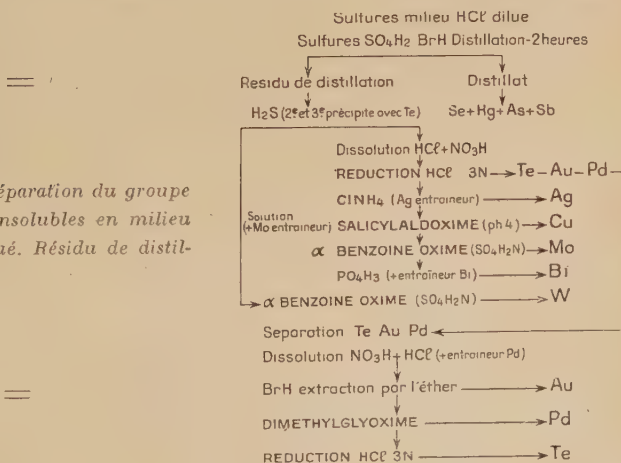
c) *Séparation de l'antimoine*. — Après concentration, on ajoute à la solution 6 mg d'antimoine et on sature par l'hydrogène sulfuré. Un deuxième précipité est effectué sur le filtrat.

d) *Traitements de purification*. — Ces traitements sont nécessaires pour des éléments de faible section efficace, comme le sélénium et le mercure. Les précipités de chaque élément sont rassemblés et dissous dans de l'acide nitrique concentré. Après ébullition la pulpe des filtres est éliminée par filtration et le filtrat concentré avant addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique 12 N et des entraîneurs arsenic et antimoine qui jouent le rôle d'« entraîneurs en retour ». Le sélénium est précipité de nouveau en milieu acide et le mercure en milieu ammoniacal. Remarquons que la pulpe des filtres du sélénium contient l'or qui a distillé.

Bien que l'arsenic soit un élément s'activant bien, il peut être nécessaire de le purifier vis-à-vis de l'antimoine, ce qui accroît considérablement la sensibilité. Il suffit de redissoudre le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien par l'acide nitrique : une légère ébullition dans cet acide insolubilise les traces d'antimoine sur le filtre du précipité d'arsenic. L'arséniate reprécipité dans cette solution ne contient plus que l'arsenic.

B. Résidu de distillation (tableau V). — La fraction non distillée est diluée à 50 cm³ et saturée par H₂S. Après filtration du précipité on

TABLEAU V. — Séparation du groupe des sulfures insolubles en milieu acide fort dilué. Résidu de distillation.



ajoute 12 mg de tellure entraîneur dans le filtrat pour effectuer une deuxième précipitation. Dans ces conditions le cuivre, le tellure, l'argent, l'or, le molybdène, le bismuth, le palladium précipitent tandis que le tungstène n'est entraîné qu'à l'état de traces.

a) *Séparation du tungstène.* — Sur le filtrat des sulfures de cuivre et de tellure on ajoute 6 mg de molybdène entraîneur et après concentration à 50 cm³ on précipite l'alphabenzoin oximate de molybdène qui entraîne le tungstène.

b) *Séparation du tellure, de l'or et du palladium.* — Les deux précipités de sulfures sont dissous dans le mélange chloro-nitrique et l'on filtre le soufre globulé ainsi que la pulpe de papier des filtres. L'acide nitrique étant chassé, on se place en milieu chlorhydrique 3N environ et le tellure est réduit par le chlorhydrate d'hydrazine. En précipitant, le tellure entraîne l'or et le palladium : la séparation de ces trois métaux s'effectue par l'extraction du tribromure d'or par l'éther (11), puis précipitation, après addition de palladium entraîneur, du diméthylglyoximate de palladium en milieu peu acide (12) ; le tellure est enfin reprécipité par réduction. Notons que la précipitation du tellure est assez délicate et l'on doit toujours vérifier après filtration qu'il n'y a plus en solution de tellure qui précipite en réduisant à nouveau. Signalons que l'extraction du tribromure d'or entraîne environ 1 p. 100 de palladium et 2 p. 100 de tellure.

c) *Séparation de l'argent.* — Après avoir isolé le sous-groupe du tellure, l'argent est précipité sous forme de chlorure. La précipitation est réalisée, après concentration de la solution au maximum afin de chasser les ions chlore, par addition de 10 mg d'argent entraîneur et 1 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium à 30 p. 100. Un deuxième précipité est effectué sur le filtrat.

d) *Séparation du cuivre, du molybdène et du bismuth.* — On ajoute alors au filtrat 3 cm³ d'acide acétique et le pH est amené à 3 en neutralisant par l'ammoniaque. Après addition de 6 mg de molybdène entraîneur, qui joue le rôle d'entraîneur en retour, on précipite le salicylaldoximate de cuivre avec 10 cm³ d'une solution de salicylaldoxime à 1 p. 100 ; une deuxième précipitation est effectuée sur le filtrat avec 9 mg de cuivre entraîneur et 5 cm³ de salicylaldoxime. Notons que pour éviter la formation de bleu de molybdène (réduction par le chlorhydrate d'hydrazine) on est conduit à oxyder le filtrat de l'argent par de l'eau oxygénée avant la précipitation du cuivre.

Après destruction de l'excès de salicylaldoxime par le mélange sulfonitrique on précipite le molybdène en milieu sulfurique normal par 10 cm³ d'alphabenzoin oxime à 2 p. 100. Sur le filtrat on effectue une deuxième précipitation avec 6 mg de molybdène entraîneur et 5 cm³ d'alphabenzoin oxime.

L'excès de réactif étant détruit par l'acide nitrique, on concentre la solution au maximum avant d'y ajouter 6 mg de bismuth entraîneur et 1 cm³ d'acide phosphorique ; en diluant la solution le phosphate de bismuth précipite. Une légère ébullition permet de globuler le précipité.

e) *Détection et dosage de l'uranium.* — Dans le sous-groupe tellure, or, palladium, nous avons tous les isotopes radioactifs du tellure entre autres le tellure 132 créé par la fission de l'uranium 235. La courbe de décroissance de cet isotope (¹³²Te) se distingue bien de celles des autres isotopes car elle est assez caractéristique (1) : cette courbe présente à son début une croissance nette due à l'apparition de l'iode 132

TABLEAU VI

Groupe des éléments dont les bromures ne distillent pas. Rendement de la séparation pour chaque élément et adsorption des radioisotopes du groupe sur chacun des précipités.

Éléments	Adsorptions	Rendements (p. 100)
Te Au Pd	Ag \leq 3 p. 100 ; Mo \leq 0,3 p. 100 Cu \leq 0,07 p. 100 ; Bi \leq 6 p. 100	Au 70 Pd 97 Te 75
Ag	Cu \leq 0,007 p. 100 Bi \leq 30 p. 100 Mo \leq 3,3 p. 100	95
Cu	Mo \leq 0,5 p. 100 ; Bi \leq 7 p. 100	98
Mo	Bi \leq 1 p. 100	87
Bi	Sb \leq 3 p. 100	50

en filiation avec le tellure 132 pendant que s'établit l'équilibre avec ce dernier, nous dosons l'uranium par cet isotope. Afin de confirmer la présence de l'uranium on peut aussi séparer l'iode 132 produit et étudier sa décroissance qui est beaucoup plus rapide ($T = 2,4$ h). Pour cela le précipité de tellure est dissous dans 20 cm³ d'acide nitrique et après addition de 6 mg d'iode (sous forme d'iodate de potassium) on distille l'iode qui est recueilli dans de la soude diluée. Le distillat est alors neutralisé par quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on réduit l'iode libéré en solution par quelques gouttes de bisulfite de sodium ; par addition de nitrate d'argent, l'iodure précipite.

f) *Traitements de purification.* — D'une manière générale le but à atteindre est d'obtenir chaque radioisotope absolument pur, ce qui nous oblige à faire une purification poussée de chaque précipité

(tableau VI). Ainsi l'argent est purifié par redissolution et reprécipitation de son chlorure.

Le bismuth est purifié vis-à-vis de la fraction de l'antimoine non distillé par une nouvelle distillation de ce dernier après addition

Al 99,996

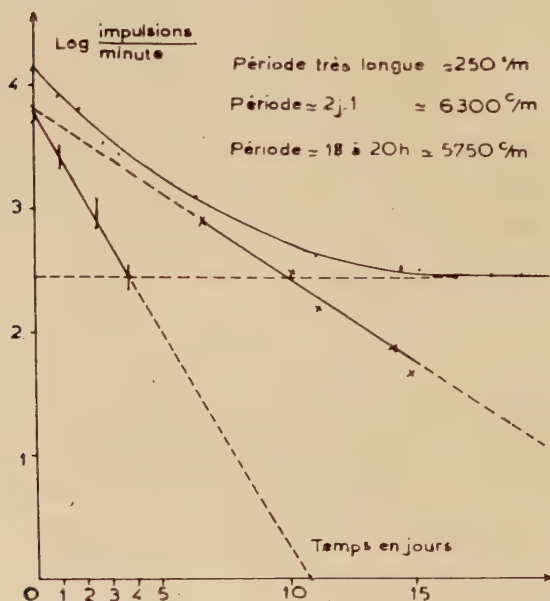


Fig. 3 — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie par un précipité de sulfure de cuivre et d'arsenic.

d'entraîneur antimoine. Le bismuth est finalement précipité sous forme de phosphate en milieu peu acide (10).

Toutes ces séparations chimiques sont longues mais nécessaires. La figure 3 montre la courbe de décroissance du précipité des sulfures insolubles en milieu acide. Nous y trouvons une période de 18 à 20 heures (probablement un mélange de cuivre et d'arsenic) et une période de 2,1 jours pouvant être attribuée à l'antimoine ou au molybdène. En effectuant les séparations chimiques décrites, nous trouvons bien sur le salicylaldoximate de cuivre la période de 12,8 h (période du cuivre 64) (fig. 4) comme nous avons sur l'arsenic ammoniacomagnésien une période de 26,8 h (période de l'arsenic 76) (fig. 5). Ces trois figures illustrent très bien la nécessité des opérations chimi-

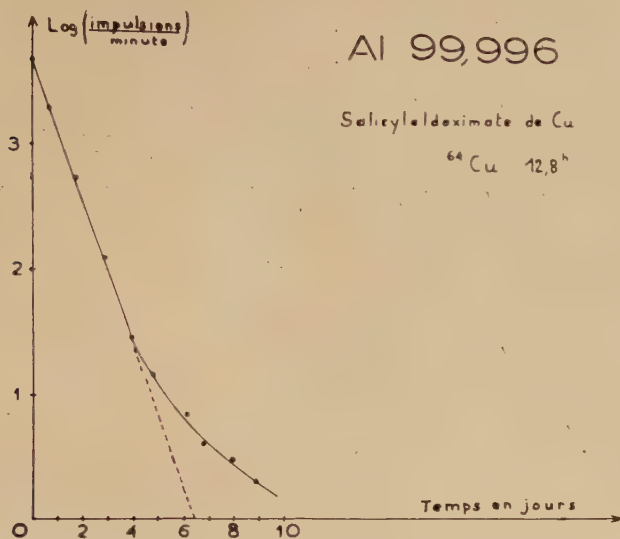


Fig. 4 — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité de salicylaldoxime de cuivre.

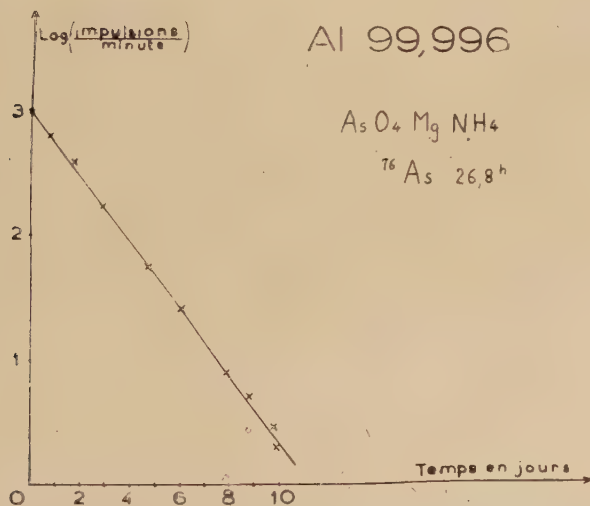


Fig. 5. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

ques. Pour l'antimoine, on identifie la période courte en suivant la décroissance de la radioactivité et la longue période par spectrométrie du rayonnement γ émis (fig. 6).

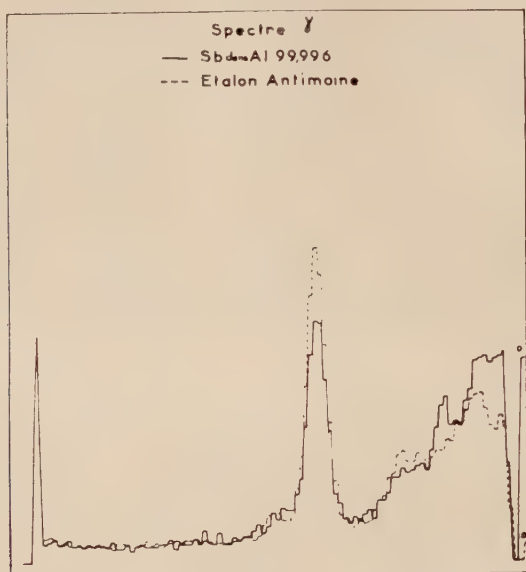


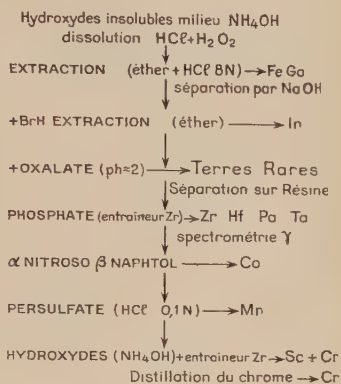
Fig. 6. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité de sulfure d'antimoine.

3° Élimination du métal de base ($\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$). — Après la précipitation des trois sulfures la solution est concentrée à 80 cm³ environ par gramme d'aluminium et saturée à froid (0° C) par du gaz chlorhydrique (1). Au bout de 20 minutes de saturation, tout l'aluminium est séparé sous forme de trichlorure d'aluminium hexahydraté. Le précipité est filtré sur verre fritté et un prélèvement permet d'effectuer la mesure de la radioactivité due aux traces d'impuretés entraînées. Celle-ci, très faible, est due en partie à des traces de sodium et surtout au scandium qui s'adsorbe à 3,5 p. 100 environ.

Le trichlorure d'aluminium hexahydraté étant filtré, on concentre la solution à 3 cm³ environ avant d'ajouter les entraîneurs pour la précipitation du groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal : les ions chlore inhibent en effet la précipitation du bioxyde de manganèse.

4° Groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal (tableau VII). — On ajoute à la solution 6 mg de gallium entraîneur

TABLEAU VII. — Séparation du groupe des hydroxydes.



pour effectuer le premier précipité d'hydroxyde ainsi que 6 mg d'entraîneurs : nickel, cobalt, cadmium, zinc, jouant alors le rôle d'entraîneurs en retour pour les radioisotopes du groupe des sulfures alcalins. Après dilution à 10 cm³ on neutralise par de l'ammoniaque et l'hydroxyde de gallium précipite. Des essais synthétiques ont montré en effet qu'il est nécessaire de précipiter un hydroxyde sans oxyder si l'on veut obtenir le chrome qui précipite très mal sur le bioxyde de manganèse.

Sur le filtrat on effectue deux autres précipitations en ajoutant 3 mg de lanthane et de manganèse et quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes pour précipiter le bioxyde de manganèse. Nous avons dans ce groupe les radioisotopes des éléments suivants : fer, gallium, indium, yttrium, terres rares, scandium, zirconium, hafnium, tantale, chrome, protoactinium, manganèse, phosphore ainsi qu'une partie du cobalt qui est entraîné de 25 à 75 p. 100 environ.

Les trois précipités sont dissous dans de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'eau oxygénée permettent de solubiliser le manganèse.

a) *Séparation du fer et du gallium.* — Après concentration à 1 cm³ on ajoute à la solution 10 mg de fer entraîneur, 6 cm³ d'acide chlorhydrique 12N, 2 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes pour extraire le trichlorure de fer par deux fois 30 cm³ d'éther. La phase organique contient le fer et le gallium ainsi que des traces de scandium, 3,5 p. 100 environ. La séparation du fer et du gallium s'effectue par le traitement à la soude : le gallium donnant des gallates de sodium solubles tandis que le fer précipite. Après précipitation du fer, la solution est aci-

difiée par l'acide chlorhydrique pour détruire le gallate de sodium et on précipite l'hydroxyde de gallium par l'ammoniaque (fig. 7).

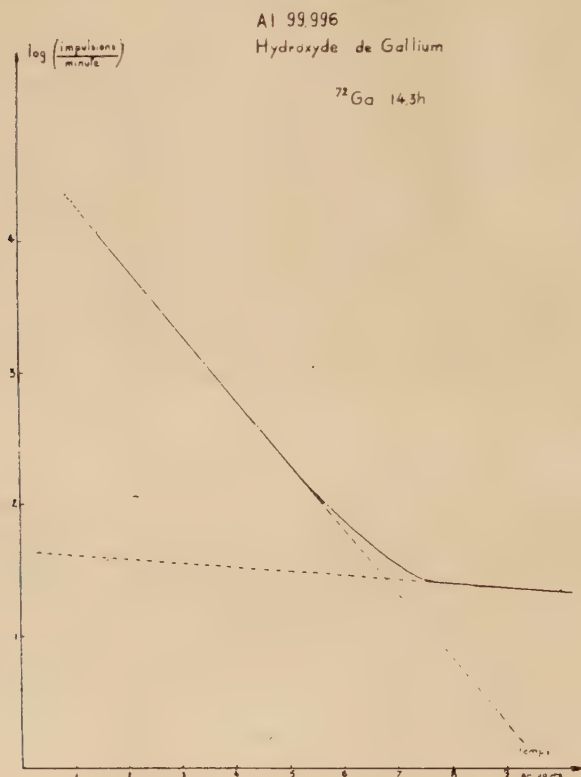


Fig. 7. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'hydroxyde de gallium après purification.

b) *Séparation de l'indium*. — La phase aqueuse de l'extraction du fer est concentrée à 2 cm³ avant d'être diluée à 20 cm³ par de l'eau. On ajoute alors 10 cm³ d'acide bromhydrique et l'on chauffe sans bouillir. Après addition de 10 cm³ d'acide bromhydrique on extrait le bromure d'indium par 30 cm³ d'éther, l'indium est alors réextrait par de l'eau puis coprecipité sur un hydroxyde de zirconium.

c) *Séparation de l'ensemble des terres rares*. — Sur la phase aqueuse de l'extraction de l'indium on chasse le brome en excès et l'on précipite les oxalates de terres rares à pH \simeq 1-2 avec 6 mg de lanthane

entraîneur et 2 cm³ d'acide oxalique (solution saturée). Si le pH est plus élevé le chrome est partiellement entraîné. Il est impossible d'épuiser l'activité de ce groupe même en faisant trois précipitations d'oxalate de lanthane entraîneur, le scandium ne précipitant pas quantitativement (20 à 60 p. 100). Nous étudierons dans un paragraphe suivant la séparation des isotopes de ce groupe par une élution sur résine cationique.

d) *Séparation du groupe zirconium, hafnium, protactinium, tantale, phosphore.* — Dans le filtrat des oxalates de terres rares on détruit l'acide oxalique par l'acide nitrique concentré et dans ce milieu nous ajoutons 2 cm³ de phosphate diammonique en solution à 1 p. 100 ainsi que 6 mg de zirconium entraîneur : le phosphate de zirconium précipite entraînant avec lui le protoactinium et le tantale. Après avoir effectué une deuxième précipitation dans les mêmes conditions, il peut être nécessaire d'en faire une troisième avec un excès de zirconium entraîneur pour être certain de l'élimination des ions phosphates. Nous étudierons dans un paragraphe suivant le dosage de ces quatre éléments par la spectrométrie des photons γ qu'ils émettent.

e) *Séparation du cobalt.* — Après concentration à 2 cm³ on ajoute au filtrat 2 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ d'eau et 10 cm³ d' α -nitroso β -naphтол en solution à 2 p. 100 pour précipiter le cobalt. Ce précipité est très quantitatif et il n'est pas nécessaire d'en effectuer un deuxième ; il sera joint au précipité de cobalt séparé dans le groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin.

f) *Séparation du manganèse.* — Après destruction de l' α -nitroso β -naphтол par l'eau oxygénée, on concentre la solution à 1 cm³ et l'on ajoute 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique 6N, 30 cm³ d'eau ainsi que du persulfate d'ammonium pour précipiter le bioxyde de manganèse en milieu acide. Deux ou trois précipitations sont nécessaires pour obtenir la totalité du manganèse.

g) *Séparation du chrome et du scandium.* — Il ne reste plus en solution que le scandium (80 à 40 p. 100) et le chrome. La séparation de ces deux éléments s'effectue par distillation du chrome sous forme de chlorure de chromyle. Après les avoir coprécipités sur un hydroxyde de zirconium on effectue la distillation en milieu perchlorique par addition de 10 cm³ d'acide chlorhydrique. Dans le distillat, le chrome est coprécipité en milieu réducteur (chlorhydrate d'hydrazine) sur un hydroxyde après addition de zirconium entraîneur, tandis que le scandium est coprécipité dans le résidu de distillation par neutralisation à l'ammoniaque.

Le tableau VIII montre les rendements de ces séparations et les pollutions des différents précipités par l'adsorption des radioisotopes des autres éléments de ce groupe.

TABLEAU VIII

Groupe des éléments dont les hydroxydes sont insolubles en milieu ammoniacal.

Rendement de la séparation pour chaque élément, adsorption des radioisotopes du groupe sur chacun des précipités et pertes par extraction partielle dans la phase éther.

	Adsorptions	Rendements (p. 100)
Fer-gallium	Sc \leq 3,5 p. 100 ; In \leq 20 p. 100 ; Pa \leq 1,7 p. 100 Cr \leq 1 p. 100 ; Mn \leq 6 p. 100 ; Zr, Co \leq 5 p. 100	90 fer 90 gallium
Indium	Co \leq 1 p. 100	79
Terres rares	Cr \leq 1 p. 100 ; Zr \leq 2 p. 100 ; Co \leq 3 p. 100 (*) Mn \leq 2 p. 100	20 à 60 scandium (**) 95 pour terres rares et yttrium
Zirconium	Cr \leq 0,1 p. 100 ; Se \leq 1 p. 100 ; Co \leq 0,05 p. 100	Zr 98 ; Pa 95 Hf 98 ;
Cobalt	Cr \leq 2 p. 100 ; Se \leq 0,1 p. 100 Mn \leq 0,025 p. 100	25 à 75 Selon la précipitation dans le groupe des hydroxydes
Manganèse	Cr \leq 2 p. 100 ; Se 7 ± 3 p. 100	80 ± 5
Scandium		40 à 80
Chrome	Se \leq 0,1 p. 100	62

(*) Suivant le pH, l'adsorption du cobalt sur les précipités d'oxalates de lanthane « entraîneur » est très variable : pH \leq 1, cobalt entraîné 1 à 3 p. 100 ; pH 2 à 3, cobalt entraîné 4 à 35 p. 100.

(**) Le scandium n'est entraîné que partiellement sur les oxalates de lanthane « entraîneur ». L'oxalate de scandium ne précipite quantitativement, en présence d'« entraîneur », qu'à pH \approx 3,5.

h) *Elution des terres rares.* — La séparation des terres rares dans un temps assez court ne peut être envisagée que par l'emploi des résines échangeuses d'ions. Nous avons utilisé le procédé décrit par Nervik (13) qui utilise comme éluant du lactate d'ammonium, la résine étant de la Dowex 50. Les caractéristiques de cette élution sont les suivantes : le pH du lactate varie de façon continue de 0,1 unité de pH à l'heure, l'élution s'effectue à 90° C et sous une pression de 200 g au centimètre carré. La résine est de la Dowex 50 à 12 p. 100 de di-vinyl benzène taille « minus 400 mesh » mise sous la forme ammoniacale.

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 8. La variation de pH est obtenue en mélangeant deux solutions de lactate d'ammonium l'une à pH 7, l'autre à pH 3,2 : le robinet R_1 permettant de régler le débit. Avant d'être acheminée sur la résine la solution est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique, le débit de l'éluant étant contrôlé

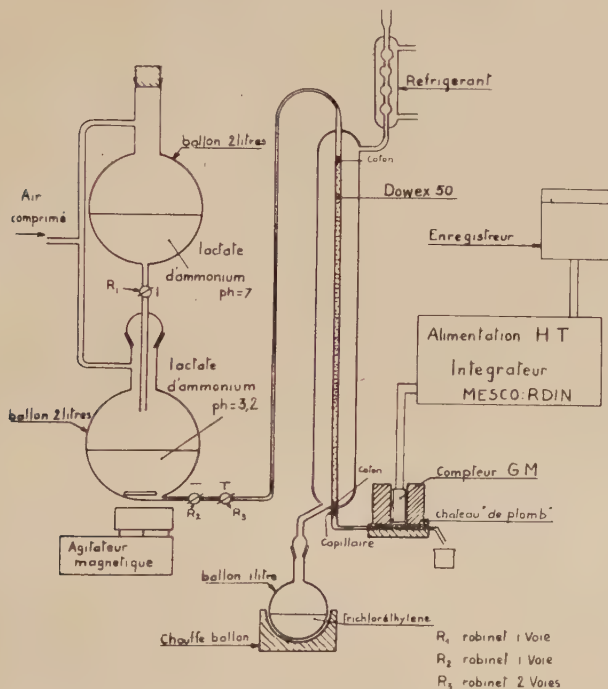


Fig. 8. — Appareillage utilisé pour la séparation des terres rares sur résine cationique.

par le robinet R_2 , le robinet R_3 permettant d'effectuer des prélèvements sur lesquels on mesure le pH . La colonne de résine a une hauteur de 60 cm et 1 cm de diamètre ; elle est entourée par une jaquette dans laquelle circulent des vapeurs de trichloréthylène maintenant une température de $90^\circ C$.

Avant fixation des terres rares sur la résine, le précipité d'oxalate est purifié par dissolutions et précipitations successives. Finalement, après destruction des ions oxalates par l'acide nitrique, on précipite l'hydroxyde de lanthane par l'ammoniaque. Ce précipité est dissous dans le minimum d'acide chlorhydrique et la solution obtenue est placée en haut

de la colonne de résine. Après lavage à l'eau on effectue l'élution en commençant à pH 3,2 pour terminer à pH 4,5.

Les différentes fractions sont recueillies pendant des temps égaux et dans chaque fraction on précipite par la soude un hydroxyde de lanthane entraîneur (6 mg). La décroissance de la radioactivité des radioisotopes isolés sur chaque précipité est ensuite étudiée.

Pour identifier les différentes terres rares nous avons utilisé à la fois les périodes des isotopes isolés sur les différentes fractions, la spectrométrie du rayonnement γ émis et la position dans l'ordre normal d'élution des terres rares. Les courbes de décroissance de la radioactivité de quelques fractions isolées au cours de la séparation des terres rares sont présentées à titre d'exemple sur les figures 9, 10, 11, 12. Il s'agit de prélèvements effectués sur des aluminiums industriels raffinés par double électrolyse ou en queue d'un barreau traité par « zone fondue ». Les figures 13 et 14 montrent les spectres du rayonnement γ émis par les fractions qui contiennent le scandium et le cérium.

L'analyse mathématique des courbes de décroissance de la radioactivité émise par les différentes fractions isolées sur résine cationique à partir d'un échantillon d'aluminium raffiné par double électrolyse est résumée dans le tableau IX. Nous constatons que certains radioisotopes trouvés proviennent d'isotopes d'un autre élément. Ces radioisotopes sont en effet produits par des réactions en cascade avec la réaction (n, γ) initiale (5). Les trois chaînes de réactions sont indiquées en bas du tableau. La figure 15 montre la courbe d'élution obtenue en portant dans chaque fraction les radioactivités dues aux différents éléments.

Nous avons mis en évidence de cette façon une quinzaine de radioisotopes qui nous ont permis d'identifier sur un aluminium de titre conventionnel 99.9993 p. 100 les terres rares suivantes : lutécium, holmium, gadolinium, terbium, samarium, néodyme, praséodyme, cérium, lanthane et l'yttrium et le scandium. La décomposition mathématique de la courbe de décroissance d'un précipité non traité d'oxalate de lanthane entraîneur ne fait apparaître que trois périodes (fig. 17).

i) *Dosages par spectrométrie du rayonnement γ .* — Si l'on mesure la radioactivité du phosphate de zirconium en comptant les particules β émises, la courbe de décroissance montre par décomposition mathématique une période de 15 jours (aluminium raffiné industriel). Cette période est probablement due au phosphore 32 dont la radioactivité masque celles des autres isotopes. Des essais synthétiques effectués avec des isotopes radioactifs traceurs de zirconium, hafnium, protoactinium et tantale ont montré que ces éléments précipitaient avec le phosphate de zirconium en milieu nitrique concentré. Pour identifier les radioiso-

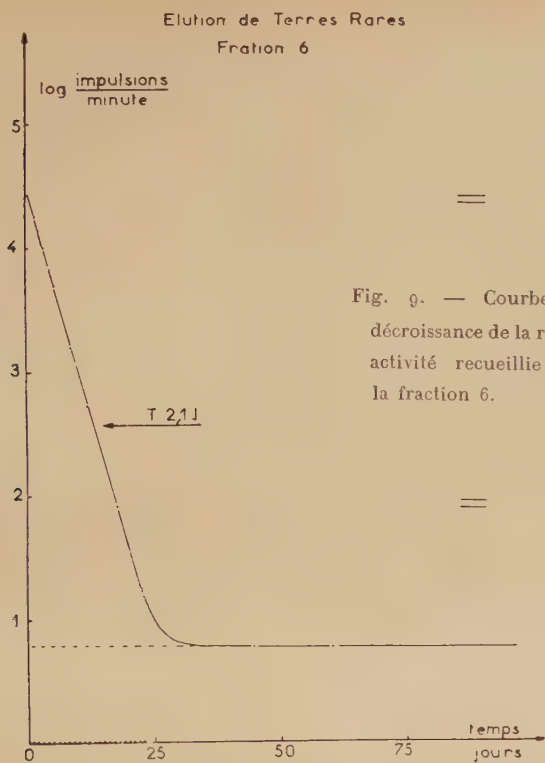


Fig. 9. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 6.

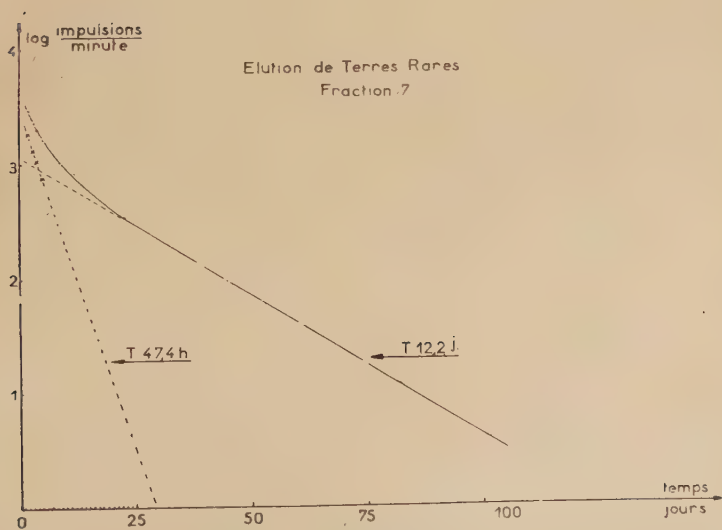


Fig. 10. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 7.

Elution de Terres Rares
Fraction 8

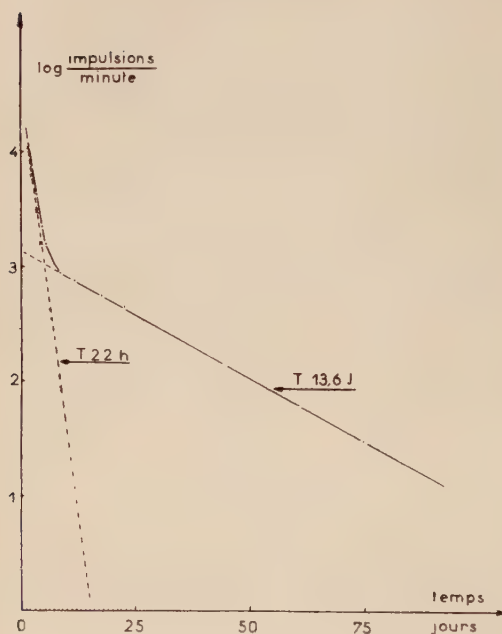


Fig. 11. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 7.

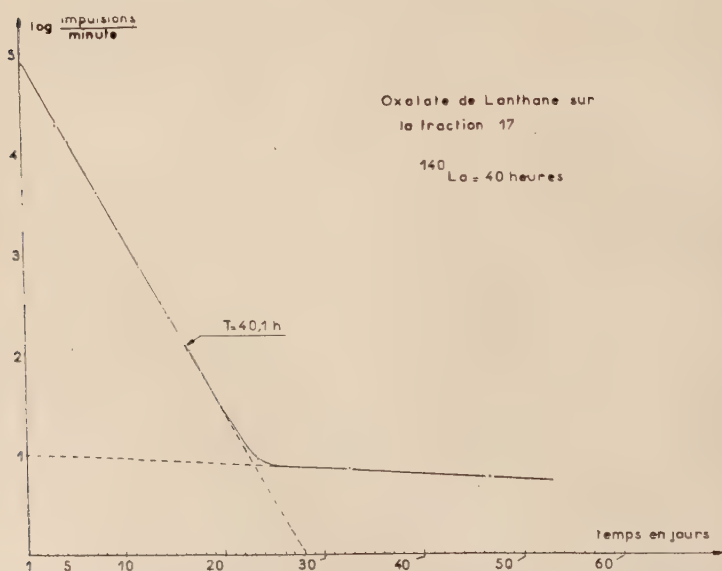


Fig. 12. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 17 (séparation des terres rares dans un échantillon prélevé dans une queue de zone fondue)

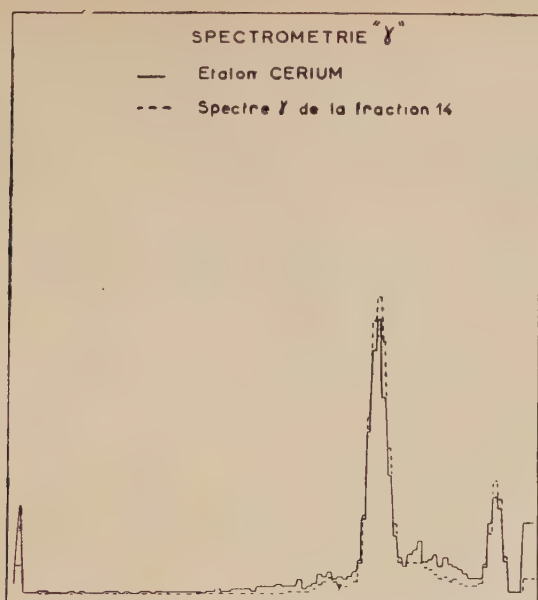


Fig. 13. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par la fraction 14 (même échantillon que fig. 12).

Élution de Terres Rares
Spectrométrie γ

----- Fraction 1
..... Fraction 2
—— Etalon Scandium

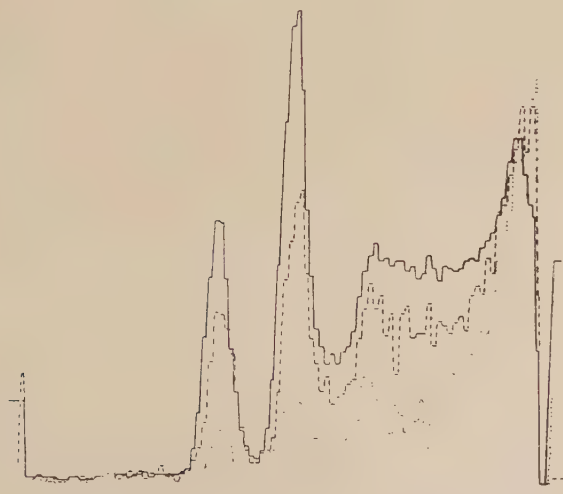


Fig. 14. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par les fractions 1 et 2.

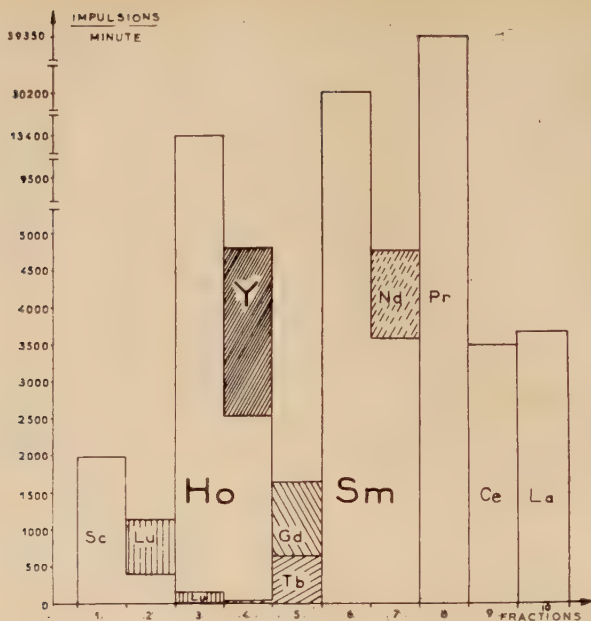


Fig. 15. — Schéma récapitulatif montrant l'ordre d'éluion des radioisotopes du groupe des terres rares de l'yttrium et du scandium et leurs activités.

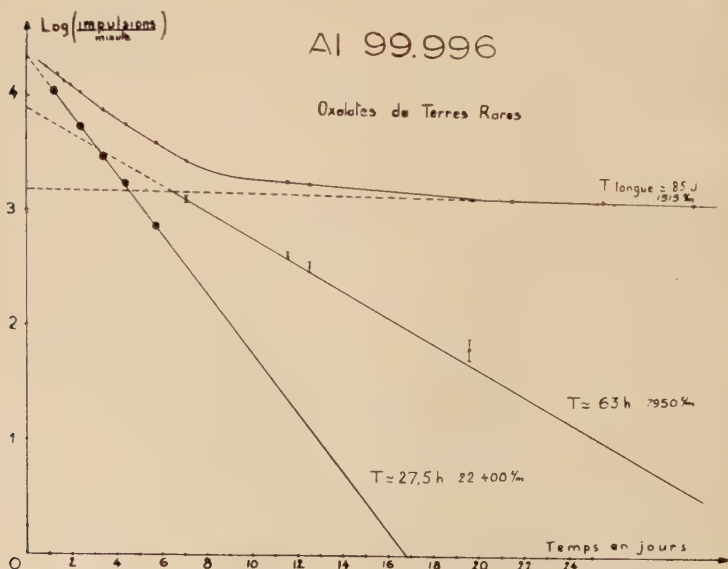


Fig. 16. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'oxalate de lanthane (sans séparation).

TABLEAU IX

Tableau montrant les différentes terres rares trouvées dans un échantillon d'aluminium raffiné par double électrolyse de titre conventionnel 99,9993 p. 100.

1^{re} colonne : ordre d'élution des prélèvements.

2^e colonne : périodes de décroissance observées.

3^e colonne : activités correspondantes pour chaque isotope.

4^e colonne : radioisotopes qui correspondent et leurs périodes de décroissance.

5^e colonne : éléments à partir desquels ont été créés les isotopes détectés.

Fractions	Périodes	Activités imp/min	Isotopes trouvés	Éléments dosés
1	85 j	2 000	⁴⁶ Sc 85 j	Sc
2	6 j 88 j	750 400	¹⁷⁷ Lu 6,8 j ⁴⁶ Sc 85 j	Lu Sc
3	27 h 7 j 87 j	13 200 151 76	¹⁶⁶ Ho 27,3 h ¹⁷⁷ Lu 6,8 j ⁴⁶ Sc 85 j	Ho Lu Sc
4	23 h 60 h 63 j	2 500 2 240 40	¹⁶⁶ Ho 27,3 h ¹⁵⁹ Gd 18 h ⁹⁰ Y 61 h ¹⁶⁰ Tb 73,5 j	Ho Gd Y Tb
5	21 h 6 à 8 j 75 j	1 000 250 400	¹⁵⁹ Gd 18 h ¹⁶¹ Tb 7 j ¹⁶⁰ Tb 73,5 j	Gd Gd (*) Tb
6	2 à 2,1 j Très longue	30 200 10	¹⁵³ Sm 47 h ¹⁵¹ Sm 80 a	Sm Sm
7	47,4 h 12,2 j	3 630 1 150	¹⁵³ Sm 47 h ¹⁴⁹ Pm 50 h ¹⁴⁷ Nd 11,3 j	Sm Nd (*) Nd
8	22 h 13,6 j	38 000 1 350	¹⁴² Pr 19,2 h ¹⁴³ Pr 13,7 j	Pr Ce (*)
9	33,6 h 29,5 j	3 550 2 240	¹⁴³ Ce 33 h ¹⁴¹ Ce 33,1 j	Ce Ce
10	40 h	3 700	¹⁴⁰ La 40 h	La

$$^{143}\text{Ce} \xrightarrow[33 \text{ h}]{\beta^-} ^{143}\text{Pr} \qquad ^{161}\text{Gd} \xrightarrow[3,7 \text{ m}]{\beta^-} ^{161}\text{Tb} \qquad ^{149}\text{Nd} \xrightarrow[1,8 \text{ h}]{\beta^-} ^{149}\text{Pm}$$

topes de ces éléments nous avons alors utilisé la spectrométrie du rayonnement γ . Les raies de ces différents éléments furent identifiées en utilisant des étalons zirconium à des teneurs différentes d'hafnium, des étalons protoactinium et tantale. En étudiant le spectre γ du précipité

de phosphate de zirconium nous avons pu identifier certaines raies et doser des éléments comme le protoactinium (fig. 17-18). C'est un des cas où la spectrométrie du rayonnement γ permet d'éviter des traitements chimiques poussés.

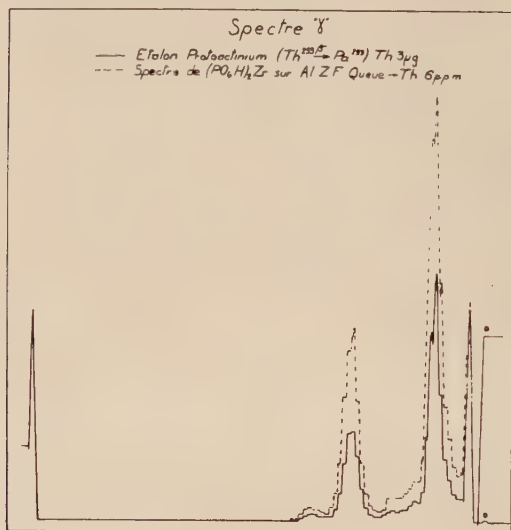


Fig. 17. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le protoactinium isolé dans un échantillon d'aluminium prélevé en queue d'un barreau de « zone fondue ».

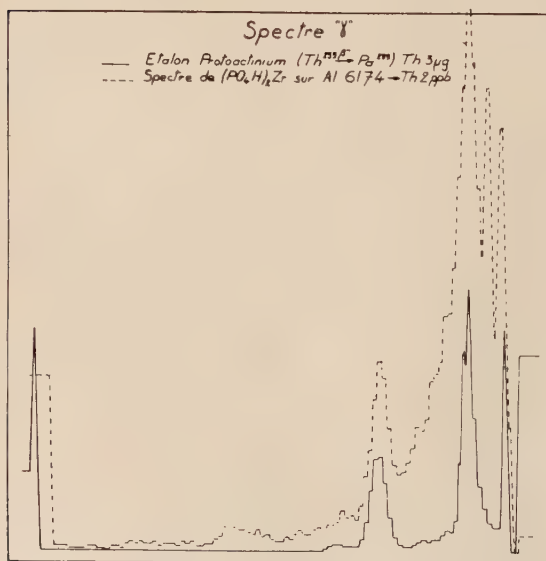


Fig. 18. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le protoactinium dans un aluminium de titre conventionnel 99,999 p. 100.

5° Groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin (tableau X).

— Les « entraîneurs » de ce groupe ont été ajoutés avant la précipitation des éléments du groupe des hydroxydes. L'adsorption de ces éléments (à part le cobalt) est faible sur les groupes précédents.

TABLEAU X. — Séparation du groupe
des sulfures insolubles en milieu alcalin.

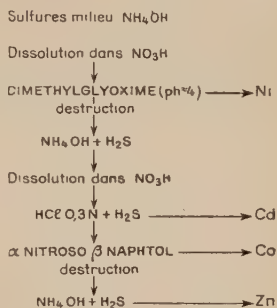


TABLEAU XI

Groupe des éléments dont les sulfures sont précipités en milieu alcalin. Rendement de la séparation de chaque élément et adsorption des radioisotopes de ce groupe sur les précipités des autres groupes.

	Ni (p. 100)	Cd (p. 100)	Co (p. 100)	Zn (p. 100)
SH_2 acide	≤ 1	$\leq 0,3$	$\leq 0,08$	$\leq 0,3$
Hydroxydes	≤ 15	≤ 12	≈ 25 à 75	≤ 14
SH_2 alcalin	≈ 85	≈ 85	75 à 25	≈ 85

La solution venant des hydroxydes est saturée 5 minutes par l'hydrogène sulfuré puis portée à ébullition pendant le même temps ; finalement on la traite de nouveau 5 minutes par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est filtré et sur le filtrat on effectue une deuxième précipitation avec 6 mg de chacun des entraîneurs : cadmium, cobalt, zinc, nickel.

a) *Séparation du nickel.* — Les deux précipités sont dissous à ébullition dans l'acide nitrique ; la pulpe de papier et le soufre sont ensuite éliminés par filtration. On concentre à 1 cm^3 et après addition de 3 cm^3 d'acide acétique, 10 cm^3 d'eau, on amène à pH 4 avec de l'ammoniaque dilué. Le nickel est alors précipité par 10 cm^3 d'une solution de diméthylglyoxime à 1 p. 100. Une deuxième précipitation est effectuée

sur le filtrat avec 6 mg de nickel entraîneur. Les deux précipités sont joints pour être traités.

Après destruction de l'excès de diméthylglyoxime par l'acide nitrique on chasse ce dernier par l'acide chlorhydrique. La solution est neutralisée jusqu'à franche alcalinité avant d'être saturée par l'hydrogène sulfuré dans les conditions définies ci-dessus. Un deuxième précipité est effectué après addition de 6 mg de cadmium, cobalt, zinc.

b) *Séparation du cadmium, du zinc et du cobalt.* — Ces deux précipités sont dissous dans l'acide nitrique et l'on filtre la pulpe de papier avant de concentrer la solution presque à sec. Après s'être placé en milieu acide chlorhydrique 0,3N par addition de 1 cm³ d'acide chlorhydrique 6N et 20 cm³ d'eau on sature la solution par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le sulfure de cadmium. Un deuxième précipité est effectué après addition de 6 mg de cadmium entraîneur. Sur le filtrat on précipite l' α -nitroso β -naphtol de cobalt, comme nous l'avons vu précédemment.

Après filtration l'excès d' α -nitroso β -naphtol est détruit par l'acide nitrique et l'on neutralise avec l'ammoniaque avant de saturer la solution par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le zinc. Un deuxième précipité est effectué sur le filtrat.

La précipitation des sulfures en milieu franchement alcalin entraîne les traces des isotopes des groupes sulfures insolubles en milieu acide fort dilué et hydroxydes qui peuvent se trouver encore dans la solution d'où la nécessité de purifier chaque radioisotope.

Le tableau XI montre les rendements des séparations pour le nickel, le cobalt, le cadmium et le zinc ; il indique les pertes possibles par adsorption sur les précipités des autres groupes. Dans le cas du cobalt (période 5,3 ans — rayonnement γ énergétique — grande activité spécifique) il est facile d'isoler la fraction qui a été entraînée sur les hydroxydes et de la réunir à la fraction précipitée dans le groupe des sulfures alcalins. Pour le nickel, le cadmium et le zinc, on sera conduit, si l'on veut un dosage très précis, à modifier le mode opératoire décrit : on introduira les « entraîneurs » *en une seule fois avant la précipitation des hydroxydes* et on utilisera seulement l'entraîneur cobalt pour les secondes précipitations des sulfures alcalins. On pourra alors, après la mesure de la radioactivité des précipités radiochimiquement purs, déterminer avec exactitude les rendements des traitements chimiques effectués pour isoler et purifier les radioisotopes ; il suffira de doser les « entraîneurs ».

c) *Traitements de purification.* — 1° NICKEL. — Les deux précipités de diméthylglyoxime de nickel sont dissous dans l'acide nitrique et l'on détruit le composé organique. On précipite d'abord un sulfure

TABLEAU XII

Adsorption des radioisotopes du cadmium, du cobalt et du zinc sur les précipités de nickel, de cadmium et de cobalt.

	Ni (p. 100)	Cd (p. 100)	Co (p. 100)	Zn (p. 100)
Diméthylglyoxime . . .		$\leq 0,01$	$\leq 0,3$	$\leq 0,02$
Sulfure de cadmium . . .			$\leq 0,1$	$\leq 1,6$
α -Nitroso β -naphtol Co . . .				$\leq 0,5$

de cuivre en milieu acide (3 mg de cuivre entraîneur) puis un hydroxyde de fer (1 mg de fer entraîneur) qui est lavé par de l'ammoniaque bouillant. Ce traitement de purification est renouvelé jusqu'à inactivité des précipités. Finalement on précipite une diméthylglyoxime de nickel dans les conditions précédemment énoncées.

2° CADMIUM. — Le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique 6N et l'on ajoute 3 mg de cuivre avant d'effectuer la précipitation d'un sulfure en milieu acide. Si ce dernier présente une activité assez importante il pourra être nécessaire d'en effectuer un second. Par mesure de précaution nous effectuons également un précipité d'hydroxyde de fer. Le cadmium est finalement précipité sous forme de sulfure en milieu chlorhydrique 0,3N.

3° COBALT. — Les deux précipités d' α -nitroso β -naphtol sont dissous par l'acide nitrique et après destruction du réactif organique le sulfure de cobalt est précipité en milieu alcalin par l'hydrogène sulfuré. Après redissolution dans l'acide nitrique le cobalt est précipité par l' α -nitroso β -naphtol.

4° ZINC. — Dernier de son groupe il entraîne les traces des éléments non précipités avant lui. Il faut donc effectuer plusieurs précipités d'hydroxyde de fer par l'ammoniaque et également un précipité de sulfure de cuivre en milieu acide. Grâce à ces traitements de purification nous obtenons les périodes du zinc sur les précipités de sulfures (fig. 19-20). La méthode consistant à former un zincate de sodium soluble, bien que théoriquement intéressante, ne nous a pas donné satisfaction. Dans certains cas on a observé qu'une partie du zinc s'adsorbait sur les hydroxydes de fer précipités par de la soude.

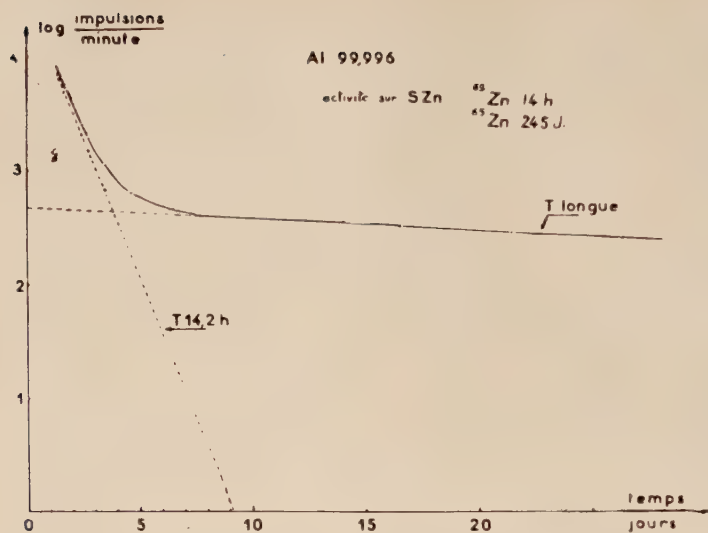


Fig. 19. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité de sulfure de zinc après traitement de purification.

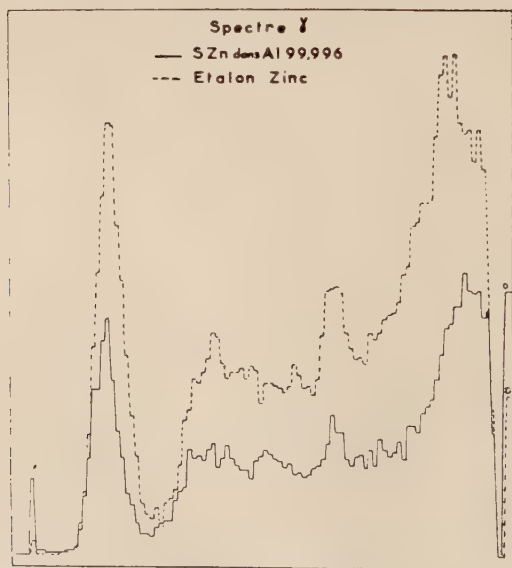
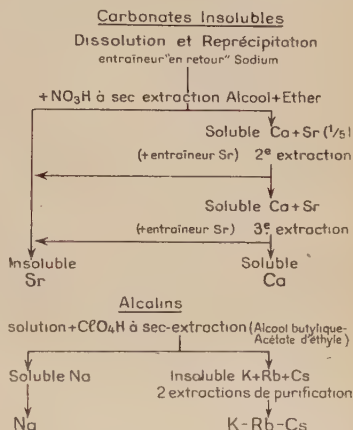


Fig. 20. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité de sulfure de zinc (le même que fig. 19).

6^o Groupe des alcalino-terreux (tableau XIII). — Après la précipitation du groupe des sulfures alcalins, la solution est concentrée : on observe parfois la formation d'un précipité blanchâtre de soufre qui est joint, après filtration, aux sulfures alcalins. Après addition de 6 mg des entraîneurs calcium et strontium, le filtrat est neutralisé par l'ammoniaque avant addition de carbonate d'ammonium en solution saturée (préparée au moment de l'emploi). Après chauffage modéré on laisse

TABLEAU XIII. — Séparation du groupe alcalino-terreux et du groupe alcalin.



reposer la solution une demi-heure avant de filtrer ; sur le filtrat on ajoute les mêmes entraîneurs et une seconde précipitation est effectuée.

Les rendements sont de l'ordre de 75 p. 100.

Comme le nickel, mais de façon encore moins reproductible, le calcium et le strontium peuvent être entraînés par la précipitation des hydroxydes.

En présence de ces éléments, *pour obtenir un dosage très précis*, on procédera comme nous l'avons indiqué pour le nickel : addition des « entraîneurs », en une seule fois, avant la précipitation des hydroxydes et dosage chimique de ceux-ci après la purification radiochimique.

a) *Traitements de purification des carbonates*. — Les précipités de carbonate obtenus sont pollués surtout si l'on a travaillé dans des flux, où la réaction (n, α) sur l'aluminium donne du sodium 24. Le premier traitement consiste en une redissolution et une reprécipitation des carbonates en présence de sodium entraîneur en retour, puis quand l'activité du précipité est constante on effectue des précipitations d'hydroxydes de fer entraîneur.

Le baryum n'est pas dosé dans ce groupe, son isotope de longue

période s'activant très mal. Cependant, en présence d'uranium, on peut obtenir du baryum de fission que l'on séparera très bien en insolubilisant le chlorure de baryum par l'alcool. Après filtration, l'alcool est chassé et l'on précipite un carbonate. Nous nous trouvons ramenés au cas précédent.

b) *Séparation du calcium et du strontium.* — La séparation du calcium et du strontium s'effectue en utilisant la solubilité du nitrate de calcium dans le mélange éther-alcool à parties égales. Le précipité final de carbonate est dissous dans l'acide nitrique et l'on concentre à siccité. L'opération est recommencée trois fois avec 10 cm³ d'acide nitrique à chaque fois. Ensuite on effectue l'extraction par 35 cm³ du mélange alcool-éther.

En effectuant des essais synthétiques avec du calcium et du strontium radioactifs nous avons pu constater que 22 p. 100 du strontium passaient en solution (tableau XIV).

TABLEAU XIV

Solubilité respective des nitrates de calcium et de strontium dans un mélange alcool-éther 1/1.

Insoluble		Soluble	
Ca 0,7 p. 100	Sr 78 p. 100	Ca 99 p. 100	Sr 22 p. 100

Il est donc nécessaire de purifier le calcium vis-à-vis du strontium ; pour ce faire la phase organique est additionnée de 6 mg de strontium puis concentrée à sec avant d'être reprise par un peu d'acide chlorhydrique dilué. On précipite alors un carbonate qui est ensuite transformé en nitrate et une nouvelle extraction est effectuée. On répète le même traitement sur la phase organique et finalement les trois insolubles sont joints, redissous et reprécipités sous forme de carbonate de strontium. Sur la phase organique on précipite alors le carbonate de calcium (tableau XV).

TABLEAU XV

Rendements des séparations par extraction des nitrates de calcium et de strontium.

CO ₃ Sr 85 p. 100	CO ₃ Ca 92 p. 100
Pollution Ca 2,1 p. 100	Pollution Sr 2 p. 100

7° **Groupe des alcalins** (tableau XIII). — Ce groupe comprend le sodium, le potassium, le cæsium et le rubidium. La séparation s'effectue sous forme de perchlorates insolubles de potassium, cæsium, rubidium, le perchlorate de sodium étant soluble dans le mélange acétate d'éthyle-alcool butylique.

Après avoir précipité les carbonates, on ajoute les entraîneurs suivants : potassium 30 mg, rubidium 8 mg, cæsium 5 mg. Ces entraîneurs peuvent être ajoutés avant la précipitation des carbonates et jouent ainsi le rôle d'« entraîneurs en retour ». On chasse alors le chlorure d'ammonium par chauffage et après addition de 5 cm³ d'acide perchlorique, 10 cm³ d'eau et 1 g de chlorure de sodium, on amène à sec. L'insoluble obtenu est alors repris par 10 cm³ d'eau, 5 cm³ d'acide perchlorique et on recommence la même opération. Au total trois traitements sont nécessaires. Les perchlorates alcalins sont traités par 100 cm³ du mélange acétate d'éthyle-alcool butylique (1/1). Après filtration on ajoute 1 g de chlorure de sodium à l'insoluble que l'on transforme en perchlorate comme précédemment puis on effectue une nouvelle extraction ; on répète le traitement trois fois. Finalement l'insoluble est redissous et l'on effectue une série de précipitations d'hydroxydes de fer tant que ceux-ci sont radioactifs. Les trois phases organiques sont concentrées en une seule et on détermine la radioactivité du sodium sur une prise aliquote.

Nous n'avons pas cherché à séparer les uns des autres le potassium, le rubidium et le cæsium car nous avons toujours trouvé de très faibles activités alors que ces éléments acquièrent une forte activité spécifique.

Le dosage du sodium peut être faussé par la réaction $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na} (1)$ produite par les neutrons rapides d'une énergie supérieure à 3,3 MeV. En choisissant dans le réflecteur de graphite une position convenable on peut réduire cette cause d'erreur à moins de 0,2 p. p. m. L'adsorption des alcalins sur les différents groupes est faible (tableau XVI).

TABLEAU XVI

Adsorption des radioisotopes des éléments alcalins sur les précipités des autres groupes.

	Cæsium + rubidium (p. 100)
SH ₂ acide:	≤ 0,4
Hydroxyde	0,2 à 0,5
SH ₂ alcalin	0,6 à 4
CO ₃ ²⁻	≤ 0,1

Nous obtenons finalement les rendements suivants : 75 p. 100 pour le sodium et 85 p. 100 pour le rubidium, le cæsium et le potassium.

Remarque. — A partir du filtrat des sulfures alcalins il est nécessaire de travailler dans des béchers en quartz. Nous avons en effet constaté des échanges isotopiques faibles entre le sodium du verre et le sodium de la solution. Cet échange isotopique se développe surtout lorsque l'on chasse le chlorure d'ammonium par des chauffages énergiques. On peut fixer environ 2 p. 100 de sodium dans des béchers en pyrex tandis que dans des béchers en quartz aucune activité de sodium 24 fixé par échange isotopique n'est révélée.

Discussion des résultats analytiques.

Les tableaux XVII, XVIII et XIX donnent les résultats des analyses effectuées au Laboratoire de Vitry sur des échantillons d'aluminiums de différentes puretés et en particulier sur des échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » (15).

A. Aluminium industriel raffiné par double électrolyse. — Cette méthode d'analyse systématique nous a permis de préciser le titre réel des échantillons d'aluminium préparé industriellement qui sont définis habituellement par un titre conventionnel ne tenant compte que des teneurs en fer, cuivre et silicium. Les titres des échantillons d'aluminiums de puretés différentes obtenus par la mesure de la résistance résiduelle à basse température (méthode employée depuis plusieurs années au Laboratoire de Vitry) ne coïncident pas avec les titres conventionnels. Nos analyses montrent bien que le titre réel de l'aluminium industriel est très différent du titre conventionnel. Dans les échantillons A et B nous trouvons respectivement 36 et 21 p. p. m. d'impuretés dosées, ces valeurs ne tenant pas compte du soufre, phosphore et baryum dont la teneur peut s'élever à 24 p. p. m. dans l'échantillon A alors que les titres conventionnels ne tiennent compte que de 7 et 11 p. p. m. respectivement pour les échantillons A et B.

Le classement par mesure des résistivités à basse température de ces aluminiums est le même que celui obtenu par l'analyse systématique. Pour l'échantillon A le titre obtenu par résistivité est de 99,993 à 99,994 p. 100, en tenant compte des impuretés soufre, phosphore et baryum (24 p. p. m.) nous trouvons une concentration globale de 60 p. p. m. d'impuretés ce qui donne un titre de 99,994 p. 100.

Au cours de notre travail, nous avons tout particulièrement poussé la séparation des éléments du groupe des terres rares dont la présence dans l'aluminium avait déjà été montrée (1). Ceci nous a conduit à mettre en évidence dans l'aluminium industriel raffiné par double élec-

trolyse une dizaine d'éléments des terres rares, l'yttrium et le scandium ; la concentration globale de ces éléments est de l'ordre de la partie par million.

TABLEAU XVII

Analyses d'échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse :

- Échantillon A : titre conventionnel 99,9993 p. 100.
- Échantillon B : titre conventionnel 99,9989 p. 100.
- Échantillon C : titre conventionnel 99,998 p. 100.

Éléments	Aluminium raffiné A	Aluminium raffiné B	Aluminium raffiné C
Cuivre	1,9	2,7	1,9
Arsenic	0,15	0,05	0,08
Antimoine	1,2	0,55	0,17
Uranium.	0,002	0,01 à 0,02	0,002
Fer	3	3	
Gallium	0,3	0,06	0,02
Manganèse	0,3	0,6	0,1
Thorium.		0,002	
Scandium	0,4 à 0,5	0,7 à 0,9	1 à 1,5
Yttrium	0,02 à 0,04		
Lutécium	0,002 à 0,004		
Holmium	0,005 à 0,01		
Gadolinium	0,02 à 0,04		
Terbium.	0,003 à 0,006		
Samarium	0,005 à 0,01		
Néodyme.	0,1 à 0,2		
Praséodyme.	0,05 à 0,1		
Cérium	0,3 à 0,6		
Lanthane	0,01		
Nickel	2,3	0,5	0,5
Cadmium	3,5	0,35	0,01
Zinc	20	2,4	0,3
Cobalt	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Sodium	1 à 2		≤ 0,20
Potassium	≤ 0,05	≤ 0,01	0,3

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XVIII

Analyse d'échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Les quatre premières colonnes de résultats montrent les variations de concentration des différentes impuretés le long du barreau. Dans la dernière colonne on donne les concentrations en impuretés d'un échantillon d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » en nacelle d'alumine.

Dans ces échantillons le fer a été dosé à la pile EL3 de Saclay. La limite de détection pour cet élément est de 0,1 à 0,2 p. p. m.

Éléments	Aluminium zone fondue nacelle graphite sous vide				Aluminium zone fondue nacelle Al_2O_3
	Tête	Tête + 10 cm	Tête + 20 cm	Queue	
Cuivre	0,02	0,08	0,02	28,6	0,08
Arsenic.	0,0004	0,0005	0,0015	1,28	0,001
Antimoine	0,004	0,003	0,003	40	0,002
Uranium				0,5 à 1	
Fer	$\leq 0,2$ (*)	$\leq 0,2$ (*)	$\leq 0,2$ (*)		
Gallium.	0,002	0,0015	0,02	9 à 10	0,05
Manganèse.	0,2 à 0,3	0,2 à 0,3	0,1 à 0,2	0,3	0,15
Thorium				6	
Scandium	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	12 0,5	0,4 à 0,5
Yttrium.		$\ll 0,001$		12 1	$\ll 0,001$
Lutécium		$\ll 0,0001$		12 0,05	$\ll 0,0001$
Holmium		$\ll 0,0001$		12 0,3	$\ll 0,0001$
Gadolinium.		$\ll 0,01$		12 1	$\ll 0,01$
Terbium		$\ll 0,001$		12 0,2	$\ll 0,001$
Samarium		$\ll 0,0001$		12 0,5	$\ll 0,0001$
Néodyme		$\ll 0,01$		12 4	$\ll 0,01$
Praséodyme		$\ll 0,001$		12 2,5	$\ll 0,001$
Cérium		$\ll 0,01$		12 20	$\ll 0,01$
Lanthane		$\ll 0,001$		12 5	$\ll 0,001$
Nickel				5	< 1
Cadmium	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,2$	0,02 à 0,07
Zinc	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	1
Cobalt	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Sodium.	$< 0,2$	$< 0,2$	$< 0,2$		$< 0,2$
Potassium	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XIX

Liste des éléments non détectés dans les différents échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse et dans l'aluminium de « zone fondue ».
[10^{12} n/cm²/sec].

Mercure	0,01	Chrome	0,01
Sélénium	0,01	Zirconium	0,2
Tellure	0,05	Hafnium	0,01
Palladium	0,001	Tantale	0,01
Bismuth	0,1	Calcium	0,5
Argent	0,1	Strontium	0,5
Or	0,0001	Césium	0,01
Tungstène	0,002	Rubidium	0,01
Molybdène	0,1		
Indium	0,01		
Fer	1		

Note : Limites de détection des éléments non décelés exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

B) Aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». — L'analyse des impuretés résiduelles de l'aluminium de très haute pureté obtenue par la méthode de la « zone fondue » était une des raisons principales qui ont conduit au développement de cette méthode d'analyse systématique. Les tableaux XVI et XVII donnent quelques-uns des résultats que nous avons obtenus. On peut observer que parmi les impuretés dosées celles dont les concentrations sont les plus élevées, scandium et manganèse, représentant globalement 0,5 à 0,7 p. p. m. constituent au moins les trois quarts de la concentration totale des impuretés résiduelles dosées dans l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Ces éléments qui étaient présents à de très faibles concentrations relatives $\frac{0,2 \text{ p. p. m.}}{60 \text{ p. p. m.}}$ et $\frac{0,5 \text{ p. p. m.}}{60 \text{ p. p. m.}}$ dans l'aluminium raffiné par double électrolyse (A) ne sont pratiquement pas éliminés par la méthode de la « zone fondue ». Par contre, les teneurs des autres impuretés comme le cuivre, l'antimoine, le fer, l'uranium, le gallium, le sodium, le zinc, le nickel, le cadmium, l'arsenic sont abaissées dans de très fortes proportions ; les concentrations des éléments du groupe des terres rares deviennent si faibles qu'elles sont nettement intérieures aux limites de détection pourtant extrêmement petites. Le tableau XVI permet d'observer les variations de concentration de quelques impuretés dans l'aluminium au long d'un barreau traité par « zone fondue ».

C) Dosages sur prises séparées (*). — Les dosages du baryum, du soufre et du phosphore exigent des conditions spéciales d'irradiation ou néces-

(*) La description de ces dosages sera présentée dans un mémoire du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1960.

sitent une très grande rapidité de séparation chimique et ne peuvent pour ces raisons être effectués dans le cadre de cette analyse systématique.

Ces dosages nous ont permis de montrer que les teneurs en baryum dans l'aluminium raffiné par double électrolyse peuvent atteindre 20 p. p. m.

Dans l'aluminium (A) la concentration en baryum est de 6 ± 1 p. p. m., mais par contre dans l'aluminium C on trouve moins de 0,1 p. p. m. de cet élément.

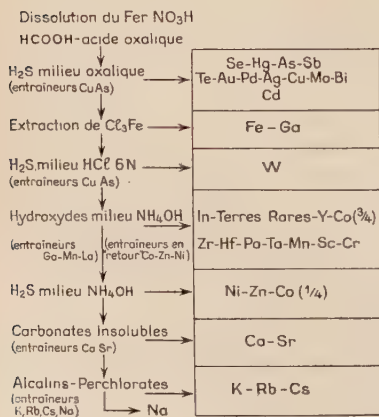
Le traitement par « zone fondue » élimine le baryum dont la teneur est, dans ce métal, inférieure ou égale à 0,03 p. p. m.

Le soufre et le phosphore ont été également éliminés par le traitement par « zone fondue » ($S \leq 1$ p. p. m., $P \leq 0,04$ p. p. m.) de l'aluminium raffiné (A) par double électrolyse qui contenait 3 p. p. m. de phosphore et 15 p. p. m. de soufre.

CHAPITRE III

Analyse systématique du fer après irradiation dans les neutrons.

Nous avons été obligés d'effectuer certaines modifications de la technique expérimentale (réactif d'attaque, élimination du métal de base) qui ont entraîné quelques changements dans le schéma des séparations chimiques. Nous avons cependant conservé les grandes lignes du mode opératoire mis au point pour l'aluminium (tableau XX).



TABEAU XX. — Schéma, pour le fer, des séparations chimiques effectuées pour séparer en sept groupes les radioisotopes des impuretés.

Technique opératoire. — A) Irradiation et dissolution de l'échantillon. — La technique d'irradiation est la même que pour l'aluminium ; on évitera cependant d'irradier un échantillon massif de fer. Nos éprouvettes sont des plaques d'une épaisseur de 2/10 de millimètre.

Après irradiation, l'échantillon de fer est décapé dans l'acide nitrique dilué, séché, pesé, puis dissous par 10 cm³ d'acide nitrique concentré (le fer s'attaque très mal dans l'acide chlorhydrique). Après dissolution l'excès d'acide nitrique est chassé par ébullition et les dernières traces sont éliminées par quelques gouttes d'acide formique. La solution est alors diluée à 50 cm³ avec de l'eau et on ajoute 3 g d'acide oxalique pour former le complexe oxalique du fer ferrique qui empêche ce dernier d'intervenir au moment de la précipitation des sulfures insolubles en milieu acide oxalique.

B) Groupe des sulfures précipitant en milieu oxalique. — Après addition de 3 mg de cuivre et de 6 mg d'arsenic entraîneurs la solution est saturée par l'hydrogène sulfuré. Quatre précipitations, faites avec les mêmes quantités d'entraîneurs, sont nécessaires pour obtenir la quasi-totalité des radioisotopes des éléments dont les sulfures sont insolubles en milieu oxalique. Des essais synthétiques nous ont montré que les radioisotopes des éléments suivants précipitent quantitativement : cuivre, molybdène, bismuth, arsenic, antimoine, argent, tellure, or, palladium. Le tungstène par contre n'est entraîné qu'à 2 à 3 p. 100 sur ce groupe tandis que le cadmium, qui ne précipite pas en milieu chlorhydrique, est ici entraîné quantitativement.

La distillation des bromures est effectuée comme dans le cas de l'aluminium. Les quantités de réactifs utilisées sont les mêmes ainsi que les séparations chimiques sur le distillat.

Sur le résidu de distillation on précipite les sulfures en milieu sulfurique dilué ; les séparations chimiques sur ces sulfures redissous sont les mêmes que dans le cas de l'aluminium. Dans le filtrat de la précipitation des trois sulfures nous trouvons les traces de tungstène entraînées ainsi que le cadmium. On élimine d'abord les traces de tungstène en les coprécipitant sur l' α -benzoïne oximate de molybdène en milieu sulfurique normal et après destruction de l'excès de réactif organique le filtrat est concentré au maximum puis neutralisé par l'ammoniaque. Après addition de 6 mg de cadmium entraîneur on sature la solution par l'hydrogène sulfuré ; au total deux précipitations sont effectuées avec la même quantité d'entraîneur cadmium.

Les précipités de cadmium ainsi obtenus sont purifiés de la façon suivante : après dissolution dans l'acide nitrique on concentre au maximum et on filtre la pulpe de papier. Le filtrat est concentré à nouveau puis repris par de l'acide chlorhydrique 4N. On ajoute alors 6 mg de cuivre entraîneur et par action de l'hydrogène sulfuré on élimine les dernières traces des éléments dont les sulfures sont insolubles en milieu

acide fort dilué. Ce traitement sera répété jusqu'à obtention d'un précipité de sulfure inactif. Finalement le cadmium sera précipité sous forme de sulfure en milieu chlorhydrique 0,3N.

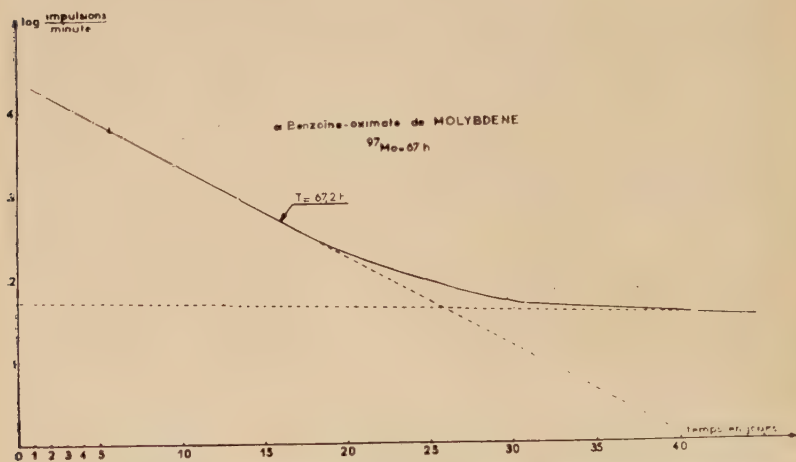


Fig. 21. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'alpha benzoïne oxime de molybdène.

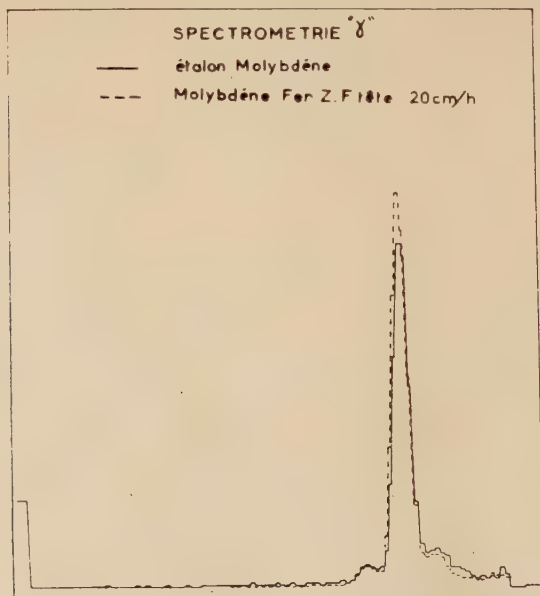


Fig. 22. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité d'alpha benzoïne oxime de molybdène (le même que fig. 21).

Les rendements des séparations pour l'or, le palladium, le tellure, l'argent, le cuivre, le molybdène, le bismuth et l'antimoine sont les mêmes que dans le cas de l'analyse de l'aluminium. Par contre le sulfure d'arsenic précipite moins bien en milieu oxalique, ce qui abaisse un peu le rendement de la séparation. Ce mode opératoire nous a permis de mettre en évidence le molybdène (fig. 21 et 22).

C) Élimination du métal de base. — a) *Extraction du fer et du gallium.* — La solution venant de la précipitation des sulfures en milieu oxalique est concentrée à 10 cm³ environ avant addition de 5 cm³ d'acide chlorhydrique 12N et 10 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes ; de cette façon on détruit l'acide oxalique, par conséquent le complexe du fer. L'opération sera répétée de nombreuses fois et de temps en temps on concentrera à sec pour vérifier l'absence d'oxalate (coloration verte) ; au total il faut environ 100 g d'eau oxygénée à 110 volumes. Cette destruction devra être complète si l'on ne veut pas risquer les pollutions dues aux isotopes 55 et 59 du fer sur les précipités du groupe des hydroxydes par suite d'une mauvaise extraction à l'éther. La destruction étant complète on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique 12N et 6 mg de lanthane, nickel, cobalt, zinc entraîneurs puis la solution est amenée à sec. On reprend par 21 cm³ d'acide chlorhydrique 12N, 10 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes et après refroidissement dans la glace on extrait le chlorure ferrique par deux fois 70 cm³ d'éther. On ajoute à la phase aqueuse 10 mg de fer « entraîneur » sous forme de chlorure ferrique et l'on procède à deux nouvelles extractions par 70 cm³ d'éther.

b) *Séparation du fer et du gallium.* — En extrayant le chlorure ferrique on extrait également le chlorure de gallium. Après évaporation de l'éther et addition de 6 mg de gallium entraîneur on précipite le fer par la soude. La majeure partie du fer étant éliminée on effectuera, après addition de 10 mg de fer, une nouvelle précipitation d'hydroxyde ; ce traitement est recommencé jusqu'à l'inactivité de ces précipités. Le filtrat est finalement acidifié et on précipite le gallium par l'ammoniaque.

D) Dosage du tungstène. — a) *Précipitation du tungstène.* — Après extraction des chlorures la phase aqueuse est concentrée à 1 cm³ et reprise par de l'acide chlorhydrique 6N ; on ajoute alors les entraîneurs cuivre et arsenic (6 mg de chaque), du chlorhydrate d'hydrazine et on sature par l'hydrogène sulfuré. Il est parfois nécessaire de faire cinq ou six précipités de sulfures pour entraîner tout le tungstène ; cet élément ne précipitant pas quantitativement dans le groupe des hydroxydes, c'est pourquoi il est préférable de le séparer avant la précipitation des radioisotopes de ce groupe.

b) *Purification du tungstène*. — Les différents précipités de sulfures de cuivre et d'arsenic sont redissous par 2 cm³ d'acide sulfurique concentré et 5 cm³ d'acide nitrique. On dilue à 65 cm³ avec de l'eau et

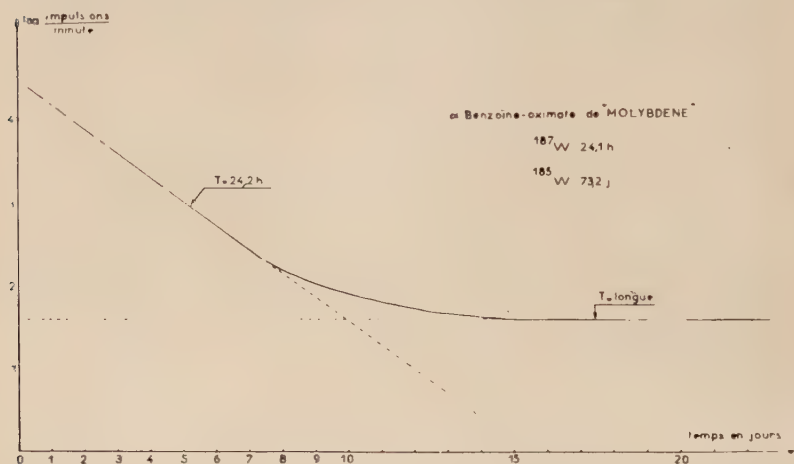


Fig. 23. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'alpha benzoïne oxime de molybdène entraînant le tungstène.

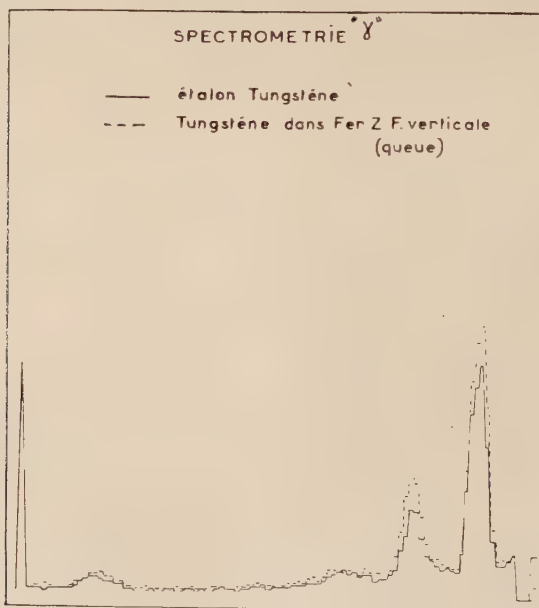


Fig. 24. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité de tungstène (le même que fig. 23).

l' α -benzoïne oximate de molybdène est précipité après addition de 6 mg d'entraîneur molybdène et 10 cm³ d'une solution d' α -benzoïne oxime à 2 p. 100 (fig. 23 et 24). On effectue un deuxième précipité sur le filtrat avant de concentrer la solution et de détruire l'excès de réactif par l'acide nitrique. Après dilution à 50 cm³ on précipite un sulfure avec le cuivre et l'arsenic entraîneurs présents en solution pour s'assurer qu'aucune autre radioactivité, due au groupe des sulfures insolubles en milieu acide, n'est présente. Pour doser le tungstène, on tiendra compte du tungstène précipité sur les sulfures en milieu oxalique. Le rendement global est de 92 p. 100, on extrait moins de 5 p. 100 de tungstène avec le trichlorure de fer.

E) Groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal. — Après la coprécipitation du tungstène sur les sulfures de cuivre et d'arsenic, la solution est concentrée de façon à chasser les ions chlore au maximum. On précipite alors un premier hydroxyde non oxydé avec le lanthane entraîneur, ajouté au moment de l'extraction des chlorures, en neutralisant par l'ammoniaque. Sur le filtrat plusieurs précipités sont effectués avec 3 mg de manganèse et 3 mg de gallium en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes pour précipiter le bioxyde de manganèse.

Les différents précipités sont réunis et dissous dans l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée pour dissoudre le bioxyde de manganèse. Sur la solution obtenue on commencera directement par l'extraction du tribromure d'indium par l'éther. Les rendements obtenus sont les mêmes que dans le cas de l'aluminium.

Rappelons que dans les neutrons rapides nous pouvons avoir la réaction $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ qui fausse le dosage du manganèse.

F) Groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin. Carbonates insolubles. Alcalins. — A partir des sulfures insolubles en milieu alcalin le mode opératoire est le même que dans le cas de l'analyse de l'aluminium. On pourra précipiter le sulfure de cadmium qui purifiera le cobalt et le zinc des dernières traces des sulfures insolubles en milieu acide.

Pour les alcalino-terreux et les alcalins un soin particulier sera apporté à la précipitation des hydroxydes de fer purificateurs vis-à-vis de l'élément de base qui a une période de 45 jours.

En utilisant ce mode opératoire nous avons pu mettre en évidence certaines impuretés que nous n'avons pas rencontrées dans les différents échantillons d'aluminium analysés, comme par exemple : le chrome (fig. 25), le cobalt (fig. 26).

Discussion des résultats analytiques. — Les tableaux XXI, XXII, XXIII donnent les résultats des analyses effectuées sur différents échantillons de fer étudiés au Laboratoire de Vitry (16) (17).

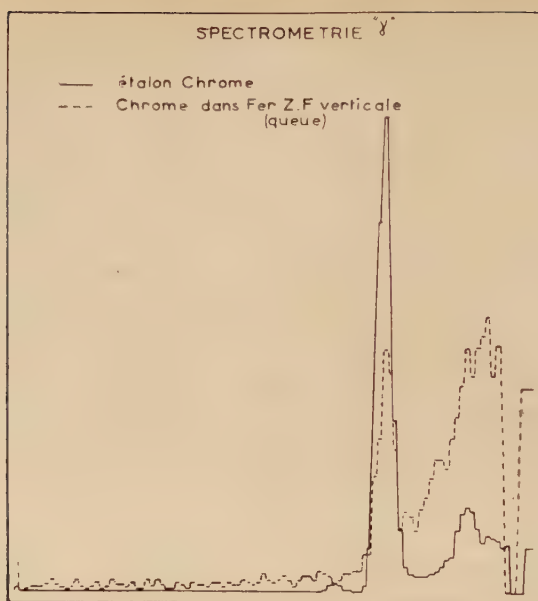


Fig. 25. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le chrome.

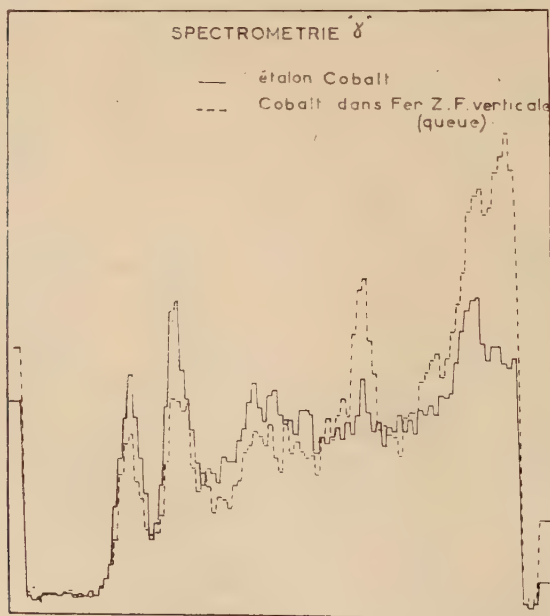


Fig. 26. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le cobalt.

A) Purification du fer par électrolyse. — La première purification du fer est effectuée par électrolyse. Cette opération permet, dans certaines conditions (14), d'abaisser nettement les teneurs des différentes impuretés comme le montrent les résultats obtenus (tableau XXI). Ce fer électrolytique est ensuite purifié par la méthode de la « zone fondue » (tableau XXII).

Le fer de « zone fondue » D a été préparé à partir d'un fer extrait sous forme de trichlorure par l'éther ; l'analyse montre l'élimination du nickel par ce traitement mais fait nettement ressortir la nécessité de l'électrolyse pour éliminer le cuivre par exemple qui s'élimine mal par zone fondue. L'utilisation de ces deux traitements de purification (électrolyse et extraction) en cascade ont permis d'obtenir des fers de plus haute pureté.

B) Purification du fer par la méthode de la « zone fondue ». — L'analyse a montré qu'un traitement de purification à une vitesse de déplacement de la « zone fondue » de 20 cm/heure n'élimine plus les impuretés (fer zone fondue C).

Pour être traité par la méthode de la zone fondue horizontale, le fer est placé dans une nacelle de chaux ; c'est le cas du fer « zone fondue » A (tableau XXII). L'analyse montre que toutes les impuretés sauf le molybdène, sont très bien éliminées. Si nous comparons les teneurs en molybdène en tête de ce barreau et dans le fer déposé par électrolyse (tableau XXI) nous trouvons respectivement 4,5 et 2 p. p. m. Il y a donc pollution suivie d'un déplacement par « zone fondue » puisque la teneur en molybdène atteint 15,5 p. p. m. en queue de ce même barreau. La nacelle de chaux présentant des trainées bleues, ces traces ont été attribuées à du bleu de molybdène, cette impureté étant amenée par les résistances des fours électriques dans lesquels les nacelles de chaux subissent une cuisson.

En raison de cette pollution des essais de purification du fer ont été effectués en « zone fondue flottante ». Dans ce procédé le barreau de fer pur est fixé par ses extrémités à deux tiges en acier doux qui le maintiennent verticalement. L'analyse du fer « zone fondue B » (tableau XXII) montre une purification très nette sauf en molybdène, la teneur en tête étant de 6,3 p. p. m., il y a eu, comme dans le cas de la « zone fondue horizontale », pollution suivie d'un effet de zone fondue. Le tableau XXIII montre les éléments non détectés dans les fers purs commerciaux, électrolytiques, de « zone fondue » et donne les limites de leur concentration.

TABLEAU XXI

Analyses d'échantillons de fer de haute pureté.

— Première colonne : Poudre de fer préparé par décomposition de fer carbonyle.

— Deuxième colonne : Fer déposé par électrolyse à partir d'une solution de la poudre de fer.

— Fer « zone fondue » C : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue ». Nacelle de chaux. Vitesse de déplacement de la zone : 20 cm/heure.

Nombre de passages : 12 passages sous hydrogène pur.

— Fer « zone fondue » D : Dans cette expérience le nickel a été éliminé avant traitement par « zone fondue » (extraction du chlorure ferrique par l'éther).

Éléments	Fer pur poudre	Fer déposé par électrolyse	Fer « zone fondue » Tête C	Fer « zone fondue » Tête D
Cuivre	3,3	1,5	3,3	4,8
Molybdène	15	2	37,5	5
Tungstène	1,33	0,3	0,3 à 0,5	0,03
Antimoine	0,23	0,05	0,03	0,002
Arsenic	0,11	0,03	0,4	0,002
Or	0,0002	0,0002	0,015	0,0002
Gallium	0,01	0,01	0,03	0,02
Chrome	< 0,01	< 0,01	0,5	< 0,1
Zirconium	0,8	0,8	1,2	1
Manganèse	0,08	1	0,5	≤ 0,5
Nickel	120	75	95	0,5
Zinc	1,4	0,1	0,1	0,1
Cobalt	0,22	0,1	0,7	0,25
Sodium	1,5	< 0,01	« 0,01	< 0,01

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XXII

Analyses d'échantillons de fer de haute pureté.

— FER « ZONE FONDUE » A : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue ». Nacelle de chaux. Vitesse de déplacement de la « zone fondue » : 3,4 cm/heure.

Nombres de passages $\left\{ \begin{array}{l} 16 \text{ passages sous argon.} \\ 11 \text{ passages sous hydrogène pur.} \end{array} \right.$

— FER « ZONE FONDUE » B : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue flottante » (barreau vertical) vitesse de déplacement de la « zone fondue » : 3,4 cm/heure.

Nombres de passages $\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ passages sous argon.} \\ 10 \text{ passages sous hydrogène pur.} \end{array} \right.$

Éléments	Fer « zone fondue » A		Fer « zone fondue » B	
	Tête	Queue	Tête	Queue
Cuivre.	0,5	1,5	0,7	3,4
Molybdène	4,5	15,5	6,3	14,5
Tungstène	0,02 à 0,06	0,4	0,45	3
Antimoine	0,002	0,02	0,001	0,04
Arsenic	0,002	1,45	0,001	0,07
Or.	0,0002	0,006	0,0001	0,002
Gallium	0,025	0,03	0,001	0,01
Chrome	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,2 à 0,5
Zirconium	1,2	< 0,5	1	< 0,5
Manganèse	0,3	≤ 0,3	0,1	≤ 0,3
Nickel.	20	220	50	190
Zinc	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Cobalt.	0,26	1,4 à 2	0,24	0,8
Sodium	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XXIII

*Limites de détection des éléments non décelés,
exprimées en p. p. m. (10^{-6})*

[10^{12} n/cm²/sec].

Mercure	0,01	Néodyme	0,01
Sélénium	0,01	Praséodyme	0,001
Tellure	0,05	Cérium	0,01
Uranium	0,002	Lanthane	0,001
Palladium	0,001	Thorium	0,002
Bismuth	0,1	Tantale	0,01
Argent	0,1	Hafnium	0,01
Indium	0,01	Cadmium	0,01
Scandium	0,01	Calcium	0,5
Yttrium	0,001	Strontium	0,5
Lutécium	0,0001	Potassium	0,01
Holmium	0,0001	Rubidium	0,01
Gadolinium	0,01	Cæsium	0,01
Terbium	0,001		
Samarium	0,0001		

On constate que les impuretés métalliques principales des échantillons de fer préparés par la méthode de la « zone fondue » sont le cuivre, le molybdène, le zirconium, le cobalt et le nickel ; pour ce dernier élément il faut remarquer que sa concentration relativement élevée provient des hautes teneurs en nickel du fer de base (fer d'origine carbonyle) et de la très faible ségrégation de cet élément dans la purification par zone fondue. Dans certaines préparations si on élimine le nickel par un traitement préalable (extraction du chlorure ferrique par l'éther) on obtient un fer de « zone fondue » ayant une très faible teneur en cet élément (fer zone fondue D).

C) Dosages sur prises séparées. — Dans les échantillons de fer purs nous avons dosé séparément le chlore, le soufre et le phosphore. Le fer électrolytique déposé à partir d'une solution de chlorure peut contenir jusque 900 p. p. m. de chlore. Nos analyses ont montré que cet élément ne peut être éliminé complètement que par fusion du métal. Dans le fer de « zone fondue » la teneur en chlore est inférieure à 0,01 p. p. m.

Les teneurs en soufre et en phosphore du fer électrolytique préparé au laboratoire de Vitry sont respectivement de 4 p. p. m. et 0,25 p. p. m. Le traitement par « zone fondue » élimine ces impuretés ($S \leq 0,5$ p. p. m., $P \leq 0,02$ p. p. m.).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° Nous avons mis au point une technique d'analyse systématique que nous avons appliquée à l'aluminium et au fer. Cette méthode présente deux avantages essentiels, d'une part, on évite tous les risques de pollution par les réactifs et les récipients utilisés dans les séparations chimiques puisque les radioisotopes dosés sont créés, pendant l'irradiation, au sein de l'échantillon avant tout traitement chimique et que l'on effectue un décapage soigné de la surface du métal après l'irradiation. D'autre part, la sensibilité de la plupart des dosages est très grande ; ainsi, dans un flux de $2 \cdot 10^{12}$ neutrons/cm²/sec, nous dosons 0,0004 p. p. m. d'arsenic, 0,003 p. p. m. d'antimoine, 0,002 p. p. m. de thorium et d'uranium dans l'aluminium de haute pureté, mais la sensibilité de détection de ces éléments et des isotopes de certains éléments des terres rares est encore plus grande. Cependant, l'intérêt principal de cette méthode d'analyse est de permettre le dosage de 40 à 45 éléments sur une prise d'essais de l'ordre du gramme. Cette analyse d'un grand nombre d'éléments n'a été rendue possible que par la séparation en cascade des radioisotopes créés pendant l'irradiation en plus de 40 fractions analytiques. La plupart des radioisotopes sont ensuite isolés radiochimiquement purs et leur identification est obtenue simultanément par l'étude de la période de décroissance de leur radioactivité et du spectre de leur rayonnement γ .

2° Dans le cas de l'aluminium industriel raffiné par double électrolyse nous avons pu confirmer les dosages classiques du cuivre, du fer et du zinc, mettre en évidence d'autres impuretés comme l'arsenic, l'antimoine, le manganèse, le scandium, identifier et doser les éléments du groupe des terres rares après séparation sur résine échangeuse d'ions. En outre, de nombreux éléments ne sont pas décelés et on peut en conclure que leur concentration est inférieure à la limite de détection.

3° L'application de cette méthode d'analyse systématique à l'étude de la purification de l'aluminium par la méthode de la « zone fondue » a permis de montrer la grande pureté du métal obtenu. En outre, elle a mis en évidence le rôle très important que peuvent jouer de très faibles concentrations en certaines impuretés. Ainsi le manganèse et le scandium sont présents à de très petites concentrations relatives dans l'aluminium industriel (0,2 partie par million de manganèse et 0,5 partie par million de scandium pour 60 parties par million d'impuretés au total) mais l'analyse montre que leurs teneurs sont du même ordre de grandeur dans l'aluminium de « zone fondue » et ces éléments, non éliminés, constituent la plus grande partie des impuretés dosées.

4° En effectuant ces analyses nous pensons avoir pu obtenir un titre plus proche du titre réel des différents échantillons d'aluminium et nous confirmons le classement de ces échantillons par la mesure de la résistance résiduelle à basse température.

5° Dans le cas du fer pur, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre d'impuretés qui n'étaient pas dosées comme le molybdène, le tungstène, le chrome et constater par ailleurs la grande pureté de ce métal.

6° En appliquant cette méthode à des échantillons de fer de « zone fondue » nous avons pu contrôler la purification obtenue par la méthode de la « zone fondue » dans différentes conditions opératoires et en particulier mettre en évidence dans certains cas une pollution en molybdène par les nacelles.

7° En travaillant sur des prises séparées nous avons dosé le chlore, le baryum, le soufre et le phosphore. Nous avons ainsi pu montrer la présence de baryum dans les aluminiums raffinés par double électrolyse et son élimination par la méthode de la « zone fondue », constater l'absence de chlore et la présence de soufre et de phosphore à des concentrations de l'ordre de quelques parties par million. Nous avons pu montrer, dans le fer électrolytique, la présence du chlore et son élimination très rapide par fusion du métal. Le soufre et le phosphore, par contre, sont éliminés essentiellement par le traitement de « zone fondue » qui draine ces impuretés en queue du lingot.

*Centre d'Etudes
de Chimie Métallurgique, C. N. R. S.
15, rue Georges-Urbain, Vitry/Seine.*

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALBERT. — *Thèse*, juin 1955; *Annales de Chimie*, 1956, 13^e série, 4, 827.
- (2) Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON. — *Radioisotope Techniques*. Proceedings of the Isotope Techniques Conference, Oxford, juillet 1951, vol. 2.
- (2 bis) COMAR. — Use of ^{45}Ca in biological studies. *Nucleonics*, mars 1951, vol. 8, n° 3, 26-27.
- (3) ROBERT S. ROCHLIN. — Fission cross sections for Threshold reactions. *Nucleonics*, 1959, n° 29, 54-55.
- (4) DONALD J. HUGUES — *Pile Neutron Research*. Addison-Wesley Publishing Company, Cambridge, 1953, 60.
- (5) CORNISH. — A preliminary report on the determination of submicrogram quantities of individual rare earth by radioactivation using ion exchange separation. *A. E. R. E., C. R.* 1224. Harwell, 1956.

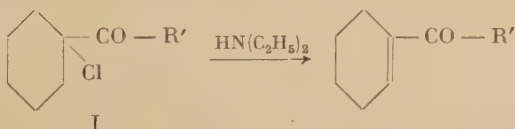
- (6) SEYMOUR KATCOFF. — Fission product yields from U, Th, Pu. *Nucleonics*, 1958, vol. **16**, n° 4, 78-85.
- (7) FARHAN. — *Thèse Paris*, 1950.
- (8) J. I. HOFMAN et G. E. F. LUNDELL. — *J. Res. Bur. of Stand.*, 1939, **22**, 465.
- (9) WILKINSON et GRUMMIT. — Chemical separation of fission products. *Nucleonics*, septembre 1951, vol. **9**, n° 3, 54-55.
- (10) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Méthode moderne d'analyse quantitative minérale*. Masson, Paris, 1949.
- (11) MORRISON et FREISER. — *Solvent extraction in analytical chemistry*. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1957, 131-133.
- (12) FLAGG. — *Organic Reagents*. Interscience Publishers Inc., New York, 1948, 154-155.
- (13) NERVIK. — An improved method for operating ion exchange resin columns in separating the rare earth elements. *Journal of Physical Chemistry*, 1955, **59**, 690.
- (14) J. TALBOT. — *Thèse Paris*, 1955. Publications I. R. S. I. D., avril 1956, série A, n° 137.
- (15) F. MONTARIOL. — *Publications Ministère de l'Air*, n° 344, 1958.
- (16) J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C. R.* 1957, **244**, p. 1577.
- (17) Colloque sur les propriétés des métaux de très haute pureté. Paris, 12-14 octobre 1959. *Publ. C. N. R. S.*, 1960. 13, quai Anatole-France, Paris.

DÉSAMINOMÉTHYLATION DES β -AMINOCÉTONES. RÉVERSIBILITÉ DE LA RÉACTION DE MANNICH (*)

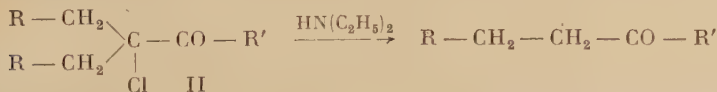
PAR HENRIETTE RIVIÈRE

INTRODUCTION

Au cours d'une étude du comportement des cétones α -chlorées vis-à-vis des amines (1), nous avons constaté que les composés cyclaniques (I) donnent lieu, sous l'action de diéthylamine, à une réaction d'élimination :



alors que les cétones α -chlorées non cyclaniques (II) conduisent à des produits de coupure :

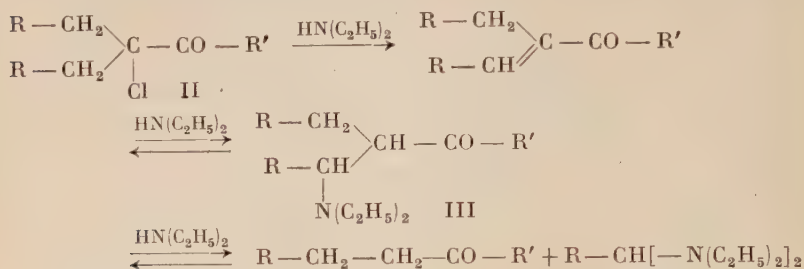


D'une part, la formation des cétones α -éthyléniques à partir des composés (I) et d'autre part, le fait bien connu que les cétones α -éthyléniques peuvent fixer les amines pour conduire aux β -aminocétones correspondantes (bases de Mannich) nous ont amenée à supposer que la réaction de coupure, observée dans le cas des composés (II), s'effectuait

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 19 mars 1958 devant la Commission d'examen.

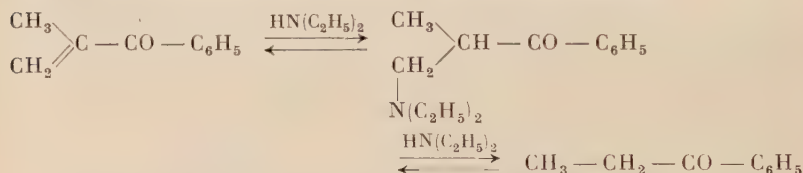
(1) H. LARRAMONA, *Comptes Rendus*, 1952, **235**, 66 ; H. LARRAMONA et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 53.

à partir des β -aminocétones (III), formées intermédiairement, par une réaction inverse de l'aminocalcoylation :



L'hypothèse de la réversibilité de la réaction de Mannich (aminocalcoylation) était d'autant plus vraisemblable que cette réaction présente beaucoup d'analogies avec l'hydroxycaloxylation qui, elle, est réversible ⁽²⁾.

Afin de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse, nous avons reproduit pour l' α -chloroisobutyrophénone ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) les différentes étapes présumées et représentées par le schéma ci-dessous :



Il nous a été ainsi possible de démontrer sans ambiguïté que l'entité qui subit la réaction de coupure est bien la β -aminocétone formée intermédiairement. Nous avons également montré sans aucun doute possible que cette coupure résulte de l'action de la diéthylamine ⁽¹⁾.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence, pour deux exemples précis, la réversibilité de la réaction de Mannich, réversibilité dont on ne trouve, avant 1952, que quelques exemples isolés dans la littérature ⁽³⁾ à ⁽¹²⁾. Signalons cependant que depuis cette date un certain nombre de travaux ont mentionné tant la formation de β -aminocétones à partir

⁽²⁾ L. P. HAMMET, *Physical Organic Chemistry*. McGraw Hill Book, Londres, 1940, 329.

⁽³⁾ S. RUHEMANN et E. R. WATSON, *J. Chem. Soc.*, 1904, **85**, 456 et 1170.

⁽⁴⁾ C. MANNICH et B. KATHER, *Arch. Pharm.*, 1919, **257**, 18.

⁽⁵⁾ W. O. KERMAK et W. MUIR, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3089.

⁽⁶⁾ Ch. MAYER, *Thèse Paris*, 1939, Série A, n° 397, n° d'ordre 421.

⁽⁷⁾ N. H. CROMWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2897 ; 1941, **63**, 837.

⁽⁸⁾ M. ZIEF et J. P. MASSON, *J. Org. Chem.*, 1943, **8**, 1.

⁽⁹⁾ N. S. LEONARD et G. W. LEUBNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3408.

⁽¹⁰⁾ W. E. BACKMANN et L. B. WICK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3388.

⁽¹¹⁾ D. R. HOWTON et D. R. V. GOLDING, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 1.

⁽¹²⁾ H. E. ZAUGG, M. FRIEFELDER et B. W. HORROW, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 1191.

des cétones α -chlorées par action des amines ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ que la désaminométhylation de diverses bases de Mannich ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾.

Il nous a paru alors intéressant de déterminer si la réversibilité de la réaction de Mannich est particulière aux deux composés étudiés, ou bien si la désaminométhylation est une propriété générale des β -aminocétones.

Une telle étude présente à la fois un intérêt pratique et théorique. On sait en effet que les bases de Mannich sont des composés très utilisés en synthèse organique. Or, il est connu que dans certains cas, la préparation des β -aminocétones est difficile et parfois même impossible. Il était donc important de déterminer si cette difficulté est due à la position défavorable de l'équilibre ou à la lenteur de cette réaction. Cette étude pouvait en outre apporter des renseignements supplémentaires sur les mécanismes de la réaction de Mannich et notamment sur les structures des entités réagissantes.

Notre travail comprend quatre parties :

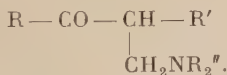
- 1° Étude de la réaction de désaminométhylation : Exposé des résultats.
- 2° Désaminométhylation processus inverse de la réaction de Mannich.
- 3° Discussion des mécanismes de désaminométhylation.
- 4° Partie expérimentale.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE DÉSAMINOMÉTHYLATION

(RÉVERSIBILITÉ DE LA RÉACTION DE MANNICH)

Afin de déterminer les facteurs qui influencent la réaction de désaminométhylation, nous avons effectué cette étude sur différentes β -aminocétones de formule générale :



-
- ⁽¹³⁾ C. E. LYLE et R. A. COVEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4973.
⁽¹⁴⁾ J. MATTI et P. RAYNAUD, *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2156.
⁽¹⁵⁾ J. MATTI et P. RAYNAUD, *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2253.
⁽¹⁶⁾ F. WINTERNITZ, N. J. ANTIA, M. TUMLIVORA et R. LACHAZETTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1817.
⁽¹⁷⁾ J. M. BREWSTER et E. L. ELIEL, *Organic Reactions*, 1953, **7**, 99.
⁽¹⁸⁾ J. MATTI et P. RAYNAUD, *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2156 et 2253.
⁽¹⁹⁾ D. TABER, E. I. BECKER, P. E. SPOERRI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 776.
⁽²⁰⁾ R. JACQUIER, M. MOUSSERON, et S. BOYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1633.

Pour ce faire, nous avons fait varier :



- 1° la structure du squelette carboné (R et R') ;
- 2° la nature de la fonction amine (NR₂^{''}) ;
- 3° la nature du milieu réactionnel,

CHAPITRE PREMIER

Synthèse des β -aminocétones.

Avant d'examiner successivement l'influence des trois facteurs mentionnés ci-dessus, nous allons décrire brièvement les méthodes utilisées pour préparer les β -aminocétones ainsi que les rendements obtenus.

TABLEAU I

$\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{CH} - \text{R}' \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 - \text{NR}''_2 \end{array}$					
N° (b)	R	R'	— NR''	Méthode (c)	Rendement (d)
I	C ₆ H ₅	H	— N(C ₂ H ₅) ₂	A	62 p. 100
II	C ₆ H ₅	CH ₃	— N(C ₂ H ₅) ₂	A	45 »
III	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	— N(C ₂ H ₅) ₂	A B	7 » (a) 70 »
IV	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	— NH — C ₆ H ₅	A B	0 » 80 »
V	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	— N 	A	57 »
VI	CH ₃	C ₆ H ₅	— N(C ₂ H ₅) ₂	A	37 »
VII	CH ₃	CH ₃	— N(C ₂ H ₅) ₂	A	75 »
VIII	CH ₃	C ₂ H ₅	— N(C ₂ H ₅) ₂	A B	70 » 57 »
IX	C ₂ H ₅	CH ₃	— N(C ₂ H ₅) ₂	A B	45 » 47 »
X	CH ₃	CH ₃	— N 	A	32 »

(a) On obtient également 57 p. 100 d' α -phényl acrylophénone

(b) Ces composés ont déjà été préparés selon la méthode A par différents auteurs (Bibliographie dans la partie expérimentale).

(c) Voir texte.

(d) Les erreurs sur les rendements indiqués dans ce tableau, ainsi que ceux donnés au cours de ce travail sont de l'ordre de ± 5 p. 100.

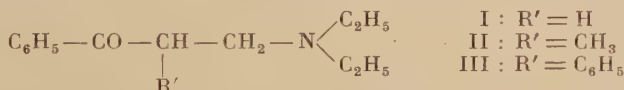
Les β -aminocétones nécessaires à cette étude ont été préparées soit par la méthode de Mannich (méthode A), en utilisant des quantités stœchiométriques de cétone et de chlorhydrate d'amine, soit par fixation de l'amine sur la cétone α -éthylénique appropriée (méthode B) (*). Ces différents composés sont consignés dans le tableau I.

CHAPITRE II

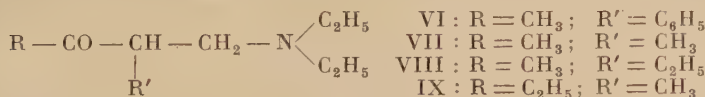
Facteurs influençant la réaction de désaminométhylation.

A. La structure carbonée de la base de Mannich. — Nous avons indiqué plus haut (1) que par action de la diéthylamine sur les cétones α -chlorées, les deux β -aminocétones formées intermédiairement qui conduisent à la réaction de désaminométhylation, comportent toutes les deux un groupement phényle relié au carbonyle (p. 1274). Il était intéressant de déterminer si la présence dans la molécule du groupement $\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ était nécessaire pour que cette réaction de coupure se manifeste.

C'est dans ce but que nous avons comparé le comportement des α -N-diéthylaminométhyl cétones suivantes :



et celui des α -N-diéthylaminométhyl cétones ci-dessous pour lesquelles le radical phényle a été remplacé par un radical alcoyle R, et :



Nous avons constaté que les deux premiers composés du premier groupe $\text{R}' = \text{H}$, CH_3 donnent respectivement 15 et 75 p. 100 de produits de coupure par action de la diéthylamine (3 molécules) dans l'éthanol à reflux, alors que dans les mêmes conditions, le composé $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ est presque intégralement retrouvé en fin de réaction (le temps de chauffage est de 12 heures).

Par ailleurs, nous avons constaté qu'aucune des β -aminocéto-

(*) Signalons que deux autres méthodes d'aminoalcoylation des cétones ont été employées ; l'une utilise les méthylènes bis-amines, l'autre les α -cynoalcoylamines (voir p. 1286 et p. 1295).

nes (VI-IX) du deuxième groupe ne conduit pas à la réaction de désaminométhylation.

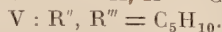
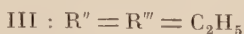
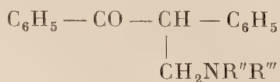
Nous avons étudié en outre le comportement de ces deux séries de β -aminocétone vis-à-vis du chlorhydrate de diéthylamine, et nous avons constaté que si les composés (I) et (II) donnent après 48 heures de chauffage à reflux dans l'éthanol, respectivement 32 p. 100 et 70 p. 100 de cétone de coupure, les composés (III) (VI) (VII) (VIII) et (IX) sont retrouvés inchangés (dans certains cas, on observe la formation de cétone α -éthylénique résultant de la réaction d'élimination : voir partie expérimentale).

Tous ces résultats indiquent que la structure carbonée exerce une influence considérable sur l'aptitude des β -aminocétone à donner la réaction de désaminométhylation. Ainsi dans nos conditions expérimentales, les β -aminoalcoyl cétones ne donnent pas la réaction de désaminométhylation, alors que certaines β -aminophényl cétones conduisent à cette réaction. De plus, la comparaison des résultats obtenus à partir des composés (I) (II) et (III) montre l'influence, sur cette réaction, de la nature du radical R' (H , CH_3 , C_6H_5) porté par le carbone α .

En conclusion, ces résultats montrent que la présence du groupement $CO - C_6H_5$ est une condition indispensable mais insuffisante pour que la réaction de désaminométhylation se manifeste du moins dans les conditions que nous avons adoptées. Ils montrent, en outre, que les β -aminocétone étudiées se comportent d'une façon analogue vis-à-vis de la diéthylamine et de son chlorhydrate.

B. Influence de la nature du groupement aminé de la β -aminocétone. — Nous avons étudié cette influence dans le cas des β -aminocétone dérivées de la désoxybenzoïne. Nous avons choisi ce groupe de composés parce qu'il a été montré ⁽²¹⁾ que la β -anilino-cétone (IV) donne lieu dans certaines conditions à la réaction de désaminométhylation. Or, comme nous l'avons indiqué plus haut, la β -diéthylaminocétone (III) ne conduit pas à cette coupure. La différence de comportement des composés (III) et (IV) indiquait que l'aptitude des β -aminocétone à donner la réaction de désaminométhylation pouvait être influencée par la nature du groupement aminé. Il nous a donc paru intéressant d'approfondir cette question.

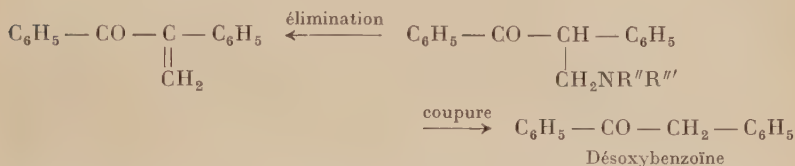
Nous avons étudié le comportement des β -aminocétone (III) (IV) et (V) (qui ne diffèrent que par la nature de la fonction amine), vis-à-vis des amines, des chlorhydrates d'amines et enfin vis-à-vis de l'acide chlorhydrique dilué :



(21) J. MATTI et P. RAYNAUD, *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2253.

Dans le cas de l'action de l'acide chlorhydrique sur ces β -aminocétone, le réactif est toujours le même et la différence observée dans les résultats ne peut être attribuée qu'à l'influence exercée par la nature du groupement aminé de la β -aminocétone. Par contre, lors de l'étude de l'action des amines ou de leurs chlorhydrates, deux facteurs varient simultanément : la nature du réactif et la nature du groupement aminé. Afin d'éviter les réactions d'échange d'amine entre le réactif et la β -aminocétone, nous avons pris comme réactif aminé celui dont les radicaux substituants sont identiques à ceux du groupement aminé du composé envisagé.

1. Action des amines sur les β -aminocétones (III) (IV) et (V). — Nous avons constaté que les bases de Mannich (III) (IV) et (V) conduisent sous l'action des amines correspondantes, soit à une réaction d'élimination, soit à une réaction de coupure :



Dans certains cas, la cétone α -éthylénique résultant de la réaction d'élimination, se transforme en son dimère déjà décrit ⁽²²⁾. Nos résultats sont consignés dans le tableau II.

On voit que seule l' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne (V) donne la réaction de désaminométhylation alors que la réaction d'élimination n'a pas lieu.

Le fait que seulement 50 p. 100 de β -aminocétone (V) aient été transformés par action de la pipéridine pouvait être dû soit à ce que la réaction n'était pas terminée soit à ce que la réaction de désaminométhylation est un équilibre. En modifiant le temps de chauffage, nous avons montré que la réaction de désaminométhylation est un équilibre, et que cet équilibre est atteint dans nos conditions et dans le cas du composé (V) au bout de 12 heures environ de chauffage. Le mélange en équilibre contient 50 p. 100 de β -aminocétone (V) et 50 p. 100 désoxybenzoïne (tableau III, éthanol).

Ce résultat nous a incitée à examiner l'influence du solvant sur la position de cet équilibre. En effectuant la même réaction dans le toluène * nous avons montré que la position de l'équilibre dépend de la nature du solvant (voir tableau III).

(22) J. MATTI et P. RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 603.

TABLEAU II

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{NR}''\text{R}'''$				Temps de réaction 12 heures	Solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (à reflux)
$-\text{NR}''\text{R}'''$	N°	Réactif (3 mol)	Produits isolés		
$-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	III	$\text{HN} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	α -phényl acrylophénone. 90 p. 100 β -aminocétone III.		
$-\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_5$	IV	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$	80 p. 100 de dimère. β -aminocétone IV (traces).		
$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	V	$\text{H} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	50 p. 100 désoxybenzoïne ⁽²³⁾ . 50 p. 100 β -aminocétone V.		

TABLEAU III

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2 \rightarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{ (V)}$			pipéridine 3 mol.		
Temps de réaction		Éthanol (reflux)	Toluène (reflux)		
6 heures		30 p. 100 désoxybenzoïne	—		
12	»	50 p. 100 »	30 p. 100 désoxybenzoïne.		
24	»	50 p. 100 »	30 p. 100 »		

2. Action des chlorhydrates d'amines sur les β -aminocétones (III) (IV) (V).
 — Tout comme l'action des amines sur ces bases de Mannich, le chlorhydrate d'amine conduit, suivant la β -aminocétone, à deux produits différents : l' α -phényl acrylophénone (ou son dimère) par une réaction d'élimination et la désoxybenzoïne par une réaction de coupure.

⁽²³⁾ Cette réaction de coupure a été également constatée par D. TABER, E. I. BECKER et P. E. SPOERRI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 776.

Les résultats obtenus par action de trois molécules de réactif sur les composés (III) (IV) et (V) sont portés dans le tableau IV.

On voit que seule l' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne (IV) subit la réaction de coupure et que pour ce composé la réaction de désaminométhylation est totale.

TABLEAU IV

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NR}''\text{R}''' \end{array}$		Temps de réaction 12 heures Solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (reflux)	
NR''R'''	N°	Réactif (3 mol)	Produits isolés
$- \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	III	$\text{HCl, HN} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	95 p. 100 β -aminocétone III.
$-\text{HN} - \text{C}_6\text{H}_5$	IV	$\text{HCl, H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$	100 p. 100 désoxybenzoïne (*).
$- \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	V	$\text{HCl, HN} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	40 p. 100 dimère. 50 p. 100 β -aminocétone V.
(*) Cette réaction de coupure a déjà été constatée par Matti et Raynaud (21).			

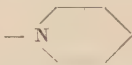
3. Action de l'acide chlorhydrique dilué. — Etant donné que le chlorhydrate d'aniline, qui est un réactif faiblement acide, est susceptible de provoquer la réaction de désaminométhylation, nous avons étudié le comportement de ces bases de Mannich vis-à-vis d'un acide plus fort. Nous avons choisi l'acide chlorhydrique parce qu'une des méthodes d'obtention des cétones α -éthyléniques (matières premières intervenant dans de nombreuses synthèses) consiste à chauffer les bases de Mannich avec cet acide. Il nous a donc paru utile d'examiner si l'acide chlorhydrique est susceptible de provoquer, dans certains cas, non seulement la réaction d'élimination, mais également la réaction de coupure. Pour effectuer cette étude, nous avons fait agir l'acide chlorhydrique aqueux sur les composés (III) (IV) et (V). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.

Ces résultats semblent indiquer qu'il n'est pas avantageux de se servir des β -aminocétones comportant un groupement aminé aromatique pour préparer les cétones α -éthyléniques.

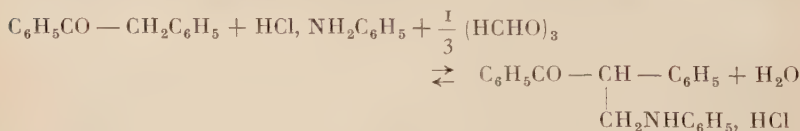
Il est intéressant de constater que seule l' α -N-anilinométhyl désoxy-

benzoïne subit la réaction de coupure tant par action du chlorhydrate d'aniline que par celle de l'acide chlorhydrique dilué. Cette dernière réaction de coupure a donc lieu dans des conditions qui sont voisines de celles préconisées pour la réaction de Mannich effectuée à l'aide du chlorhydrate d'amine, en présence de formol.

TABLEAU V

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{NR}''\text{R}'''$	HCl (3 mol) solution à 1,5 p. 100 dans l'éthanol aqueux	Temps de réaction 12 heures
— NR''R'''	N°	Produits isolés
— N(C ₂ H ₅) ₂	III	15 p. 100 α -phényl-acrylophénone. 75 p. 100 β -aminocétone III.
— NHC ₆ H ₅	IV	38 p. 100 désoxybenzoïne. 30 p. 100 β -aminocétone IV, résines.
	V	95 p. 100 β -aminocétone V.

En rapprochant ce résultat du fait que la réaction de Mannich échoue lorsque l'on tente de l'effectuer en faisant agir le chlorhydrate d'aniline et le formol sur la désoxybenzoïne, nous étions amenée à nous demander si cet échec n'était pas dû à la position de l'équilibre :



On voit, d'après cet équilibre, que notre supposition n'est valable qu'à la condition que l'action d'une molécule d'eau sur le chlorhydrate de la β -aminocétone IV conduise à la désoxybenzoïne de coupure. L'expérience a pleinement confirmé cette hypothèse. En effet, l'obtention dans ces conditions de 86 p. 100 de désoxybenzoïne (*) indique que dans ce cas la position de l'équilibre est telle que la réaction de Mannich échoue.

(*) Nous n'avons isolé que 86 p. 100 de désoxybenzoïne en raison d'une résinification notable qui se produit lors de cette réaction.

En résumé, les expériences relatives à l'action des réactifs acides et tout particulièrement à l'action de l'acide chlorhydrique sur les β -aminocétone montrent que la nature du groupement aminé de la base de Mannich influence considérablement l'aptitude de celle-ci à donner la réaction de désaminométhylation (réaction inverse de Mannich).

C. Influence du milieu réactionnel. — Si nous confrontons les résultats obtenus par action des amines (milieu basique) et par action des chlorhydrates d'amines ou de l'acide chlorhydrique dilué (milieu acide) nous voyons que le composé V ne donne la réaction de désaminométhylation qu'en milieu basique alors que le composé IV ne donne cette réaction de coupure qu'en milieu acide.

Afin d'approfondir le rôle incombant à la nature du milieu réactionnel, nous avons fait agir sur chacune des trois β -aminocétone dérivées de la désoxybenzoïne (III, IV et V) différentes amines et leurs chlorhydrates.

Comme le tableau VI l'indique, nous avons mis en évidence trois réactions différentes : la réaction d'échange d'amine entre le réactif et la β -aminocétone de départ, la réaction de désaminométhylation conduisant à la désoxybenzoïne et la réaction d'élimination.

La réaction d'échange d'amine entre le réactif et la β -aminocétone a souvent été constatée ⁽²⁴⁾ à ⁽³⁰⁾. Cependant, ce n'est que sur les β -aminonitroalcanes que cette réaction a été étudiée systématiquement. Il a été montré ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ qu'une amine aromatique donne toujours, dans cette série, une réaction d'échange avec la fonction amine lorsque celle-ci est aliphatique.

Nos résultats montrent que dans les bases de Mannich il n'y a pas toujours échange d'amine entre la β -aminocétone et l'aniline du milieu réactionnel et ceci malgré la présence d'un excès de réactif. Au contraire, le tableau VI indique que la β -aminocétone IV (anilino) donne une réaction d'échange avec la pipéridine. Ainsi il semblerait que cette réaction d'échange a lieu lorsque la nouvelle β -aminocétone formée est dans un système plus stable que le système de départ.

Quant à la réaction de désaminométhylation que nous avons observée dans ces conditions, les résultats déjà décrits dans l'alinéa B permettent d'affirmer que dans presque tous les cas, elle est consécutive à une

⁽²⁴⁾ N. H. CROMWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 837.

⁽²⁵⁾ H. R. SNYDER et J. H. BREWSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4230.

⁽²⁶⁾ H. R. SNYDER et J. H. BREWSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1058.

⁽²⁷⁾ S. V. LIEBERMAN et E. WAGNER, *J. Org. Chem.*, 1949, **14**, 1001.

⁽²⁸⁾ H. HELLMANN, G. HALLMANN et F. LINGENS, *Ber.*, 1953, **86**, 1346.

⁽²⁹⁾ H. HELLMANN, I. LÖSCHMANN et F. LINGENS, *Ber.*, 1954, **87**, 1690.

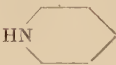


⁽³⁰⁾ H. HELLMANN et G. HASS, *Ber.*, 1957, **90**, 50.

⁽³¹⁾ A. CERF DE MAUNY, *Thèse Paris*, 1953.

⁽³²⁾ A. T. BLUMQUIST et T. H. SHELLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 147.

réaction d'échange d'amine entre le réactif et la β -aminocétone. Ainsi, par exemple, le composé III donne par action de la pipéridine le composé V qui lui, en présence de l'excès de pipéridine, conduit à la désoxybenzoïne de coupure.

TABLEAU VI

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NR}''\text{R}''' \end{array}$		Temps de réaction 12 heures Solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (reflux)
$-\text{NR}''\text{R}'''$	Réactif (3 mol)	Produits isolés
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>III</p>	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$	80 p. 100 dimère. β -aminocétone IV.
	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$	80 p. 100 désoxybenzoïne. Traces β -aminocétone IV.
	 <p>HN</p>	10 p. 100 désoxybenzoïne. 45 p. 100 β -aminocétone V. β -aminocétone III (?).
$-\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ <p>IV</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	80 p. 100 dimère. Traces β -aminocétone IV.
	$\text{HCl}, \text{HN} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	80 p. 100 dimère. 10 p. 100 β -aminocétone IV,
	 <p>HN</p>	40 p. 100 désoxybenzoïne. 47 p. 100 β -aminocétone V.
 <p>V</p>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	10 p. 100 dimère. 80 p. 100 β -aminocétone V.
	$\text{HCl}, \text{HN} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	20 p. 100 dimère. 62 p. 100 β -aminocétone V.
	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$	60 p. 100 désoxybenzoïne. 22 p. 100 β -aminocétone V (*).
	$\text{HCl}, \text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$	90 p. 100 désoxybenzoïne Trace β -aminocétone V
(*) Taber, Becker et Spoerri (23) ont obtenu des résultats analogues.		

Il semble que cette explication soit valable pour tous les cas de désaminométhylation observés sauf pour un seul : le composé (V) soumis à l'action de l'aniline. Nous avons vu, en effet, que le composé (IV) qui résulterait d'un échange avec l'aniline du milieu réactionnel ne donne pas en présence de ce réactif la réaction de coupure. Donc, dans ce cas, il y aurait coupure directe de la β -aminocétone V par l'aniline du milieu réactionnel. Ce résultat est intéressant : il met en évidence l'influence de la nature du réactif aminé sur la réaction de désaminométhylation proprement dite.

Quant à la troisième réaction observée : la formation de cétones α -éthyléniques à partir des β -aminocétones, elle est connue depuis longtemps comme étant réversible (³³). Le tableau VI indique que cette réaction est importante uniquement dans les cas où elle est suivie de la réaction irréversible de dimérisation. Il ressort de ces résultats que la présence dans la molécule de β -aminocétone du groupement anilino favorise la formation de dimère et ceci quel que soit le milieu (amine ou chlorhydrate d'amine). La formation de ce dimère est également importante lorsque le réactif est constitué par l'aniline ou son chlorhydrate. Ces derniers résultats peuvent être dus à un échange d'amine préalable. Cette réaction étant en dehors du sujet que nous étudions, nous ne rechercherons pas les causes susceptibles de favoriser la dimérisation.

Les conclusions expérimentales que nous pouvons tirer de cette première partie sont les suivantes : la réaction de désaminométhylation est influencée par deux facteurs : la structure de la β -aminocétone et la nature du milieu réactionnel.

DEUXIÈME PARTIE

DÉSAMINOMÉTHYLATION. PROCESSUS INVERSE DE LA RÉACTION DE MANNICH

Les résultats décrits dans la première partie de cet exposé indiquent que dans certaines conditions de structure et de milieu, les bases de Mannich donnent la réaction de désaminométhylation. Dans ce qui suit, nous allons montrer que la réaction de désaminométhylation est toujours la réaction inverse de celle de Mannich. Autrement dit, que la réaction de Mannich est en équilibre.

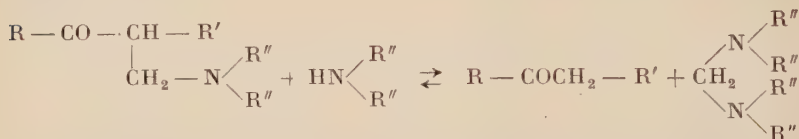
(³³) F. F. BLICKE, *Organic Reactions*, 1942, **1**, 303.

Nous allons examiner successivement le cas où la réaction de désaminométhylation a lieu en milieu basique et ensuite le cas où cette réaction est effectuée en milieu acide.

CHAPITRE PREMIER

Réversibilité de la réaction de Mannich en milieu basique.

Nous avons montré dans les chapitres précédents que certaines β -aminocétone subissent par action des amines secondaires la réaction de désaminométhylation que nous avons supposé être la réaction inverse de Mannich :



Pour démontrer avec rigueur que cette réaction de coupure est une conséquence de la réversibilité de la réaction de Mannich, il était indispensable que les cétones ainsi obtenues soient susceptibles de réagir avec les méthylène *bis*-amines pour conduire aux β -aminocétone correspondantes. En liaison avec les résultats précédents, nous avons donc tenté d'aminocoxyler la désoxybenzoïne et la propiophénone par les méthylène *bis*-amines.

Pour chacune des réactions, nous avons utilisé des quantités stœchiométriques de réactifs et le temps de réaction a été prolongé jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Par conséquent, les rendements indiqués dans le tableau VII suivant correspondent, en réalité, à la proportion de β -aminocétone existant à l'équilibre.

Il s'avère que, contrairement à ce qui est généralement admis, les méthylène *bis*-amines sont de bons agents d'aminocoxylation (*). Le succès de cette méthode d'aminocoxylation nous donne, en outre, un moyen rigoureux de déterminer la position de l'équilibre. En effet, nous avons pu le faire de deux façons : par la réaction d'aminocoxylation et par la réaction de désaminométhylation. Si tel est le cas, nous devons trouver à partir de ces deux réactions en équilibre la même constante K.

(*) En effet, différents auteurs considèrent qu'il n'est pas possible d'aminocoxyler avec les méthylène *bis*-amines (F. F. BLICKE, *Organic Reactions*, 1942, 1, 303 ; H. CERF DE MAUNY, *Thèse Paris*, 1933).

TABLEAU VII

$R-CO-CH_2-R' + \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} R'' \\ R'' \\ R'' \\ R'' \end{array} \rightleftharpoons R-CO-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_2N \begin{array}{c} \diagup R'' \\ \diagdown R'' \end{array} \end{array}}{CH-R'} + NH \begin{array}{c} \diagup R'' \\ \diagdown R'' \end{array}$				
Cétone	$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array}$	Solvant reflux	Temps de réaction	Base de Mannich p. 100
Propiophénone $R = C_6H_5$ $R' = CH_3$	$-N(C_2H_5)_2$	toluène	48 heures	25
	$-N(C_2H_5)_2$	éthanol	12 heures	52
	$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	éthanol	12 heures	0
Désoxybenzoïne $R = R' = C_6H_5$	$-N(C_2H_5)_2$	toluène	12 heures	65 (*)
	$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	toluène	48 heures	82
	$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$	éthanol	12 heures	90
(*) Dans ce cas particulier, nous avons isolé la cétone α -éthylénique. Ce dernier composé provient de la désamination de la base de Mannich.				

Nous avons porté dans le tableau VIII les résultats relatifs au composé (V). Les expériences *a* et *c* correspondent à la désaminométhylation du composé (V), les expériences *b* et *d* rendent compte de l'aminocoxylation de la désoxybenzoïne par le méthylène bis-pipéridine. Ces deux séries d'expériences ont été effectuées dans deux solvants de pouvoir ionisant très différent : l'éthanol et le toluène. Signalons que le temps de contact a été prolongé, dans chaque cas, jusqu'à ce que la composition du milieu réactionnel n'évolue plus.

Si la constante d'équilibre, calculée lorsque les deux réactions, désaminométhylation *c* et aminométhylation *d* sont effectuées dans le toluène est satisfaisante, le calcul de cette constante d'équilibre, lors-

TABLEAU VIII

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\underset{\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2 \left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N} \right]_2$ <p>(V)</p>					
A		B	C		D
Expé- rience	Solvant (****) et temps de réaction	Réactif utilisé (*)	Produits isolés à l'équilibre		K (**)
			A p. 100	C p. 100	
a	Éthanol 12 heures	B (3 mol)	50	50	5
b	Éthanol 12 heures	D (1 mol)	90	10	81
c	Toluène 12 heures	B (3 mol)	70	30	21
d	Toluène 48 heures (***)	D (1 mol)	82	18	21
<p>(*) Proportion de réactif utilisé pour une molécule, soit de β-aminocétone — expériences a et c — soit de désoxybenzoïne, expériences b et d.</p> <p>(**) La constante d'équilibre est définie par $K = \frac{[A] \cdot [B]}{[C] \cdot [D]}$. La valeur calculée n'est qu'approximative, les rendements étant déterminés avec une précision de ± 5 p. 100.</p> <p>(***) En 12 heures de réaction, nous avons isolé 40 p. 100 de β-aminocétone (V).</p> <p>(****) Solvant à reflux.</p>					

que ces réactions sont effectuées dans l'éthanol, conduit à des résultats aberrants. Il semble, d'après ces résultats, que l'éthanol intervient comme réactif tant dans l'aminométhylation de la désoxybenzoïne que dans la désaminométhylation de la β -aminocétone (V) ainsi obtenue.

Etant donné que les méthylène bis-amines sont des composés du type « pseudo-base » ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾, ils sont de ce fait susceptibles de réagir avec les éléments électrophiles du milieu réactionnel ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾. En

⁽³⁴⁾ A. HANTZSCH et M. KALB, *Ber.*, 1899, **32**, 3109.

⁽³⁵⁾ G. M. ROBINSON et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 1, 532.

⁽³⁶⁾ H. R. SNYDER et F. J. PILGRIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3770.

⁽³⁷⁾ H. R. SNYDER et E. L. ELIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1703 et 4233.

⁽³⁸⁾ H. HELLMANN, *14^e Congrès International de Chimie pure et appliquée*, 1955, résumé n° 575.

⁽³⁹⁾ H. HELLMANN et E. FOLZ, *Ber.*, 1955, **88**, 1944.

présence d'éthanol, ces composés doivent être en équilibre avec l' α -alcoylamine ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾ et peut-être même avec le diéthoxyméthane $\text{CH}_2[(\text{OC}_2\text{H}_5)]_2$. Il est possible que l'excès (deux molécules) de pipéridine lors de la désaminométhylation, excès qui n'existe plus lorsque nous effectuons l'aminoalcoylation (tableau VIII), influence les équilibres successifs entre ces différents composés du type « pseudo-base ». Peut-être ce facteur est-il suffisamment important pour expliquer la différence énorme observée entre les constantes d'équilibre.

Nous ne pouvons, manquant de données suffisantes, apporter une explication plus satisfaisante à ce phénomène.

Cet ensemble de faits décrits nous permet toutefois de conclure que, en milieu alcalin, la réaction de Mannich est un processus réversible.

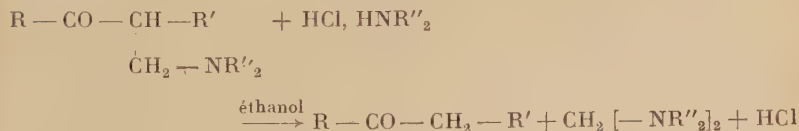
CHAPITRE II

Réversibilité de la réaction de Mannich en milieu acide.

Bien que la réaction de Mannich, effectuée dans les conditions préconisées par cet auteur, soit toujours accompagnée de la formation d'une molécule d'eau :



nous pouvons affirmer cependant, que la réaction de coupure que nous avons constatée lors de l'action des chlorhydrates d'amines en solution éthanolique anhydre sur les β -aminocétones (schéma ci-dessous) est la réaction inverse de celle de Mannich (*) :

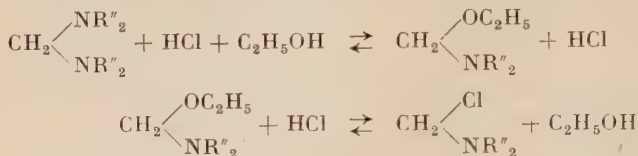


⁽⁴⁰⁾ A. T. STEWART et C. H. HAUSER, *J. Am. Chem.*, 1955, **77**, 1098.

⁽⁴¹⁾ H. HELLMANN et G. OPITZ, *Ann.*, 1957, **605**, 141.

(*) Nous avons évité la présence d'eau, afin qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur l'entité qui conduit à la cétone de coupure. En effet, en présence d'eau, ce dernier composé pourrait provenir d'une réaction inverse de l'hydroxylalcoylation à partir du β -cétol formé dans le milieu réactionnel (F. H. WEITHEIMER et H. COHEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **60**, 91).

En effet, cette réaction conduit, d'une part, à la cétone de coupure et d'autre part, à un produit aminé qui peut être soit la méthylène *bis*-amine, soit dans nos conditions expérimentales, un autre dérivé aminé de l'aldéhyde formique. Or, on sait que tous ces composés sont convertibles les uns dans les autres en milieu acide et sont tous des agents d'aminoalcoylation ⁽⁴²⁾ ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾.



Ainsi, tout comme la désaminométhylation résultant de l'action de l'acide chlorhydrique dilué (1^{re} partie, B-3°), la coupure des β -aminocétone provoquée par les chlorhydrates d'amines est la réaction inverse de celle de Mannich.

Il s'ensuit donc, que la réaction de Mannich effectuée dans les conditions classiques (formol et chlorhydrate d'amine) est une réaction réversible.

Nous venons de développer des arguments qui mettent en évidence que la réaction de Mannich est réversible tant en milieu basique qu'en milieu acide. Dans ces conditions, comment expliquer que toutes les β -aminocétone étudiées n'aient pas conduit à la réaction de désaminométhylation ?

Parmi les différentes hypothèses susceptibles d'expliquer ce résultat celle qui est le plus conforme aux faits observés est que la β -aminocétone appartient, dans ce cas, à un système plus stable que le système comportant les produits de coupure. La possibilité de provoquer la réaction de désaminométhylation en déplaçant l'équilibre, même lorsque sa position est très en défaveur du système comportant la cétone de coupure, est en accord avec cette hypothèse. Ce déplacement de l'équilibre « latent » peut, par exemple, résulter de l'engagement de la cétone de coupure dans une réaction irréversible. Un tel déplacement a en effet été mis en évidence par Kermack et Muir ⁽⁴⁵⁾. Ces auteurs ont constaté que le chlorhydrate de pipéridino-1 méthyl-2 butanone-3 mis en présence de soude 10 N et d'orthoaminobenzaldéhyde pendant 3 jours à 37° conduit à la diméthyl-2-3 quinoléine. Ils ont admis que ce dernier produit provient de la condensation de l'orthoaminobenzaldéhyde avec l'éthyl méthyl cétone (voie 2) résultant de la coupure de la β -aminocétone par une réaction inverse de l'aminoalcoylation.

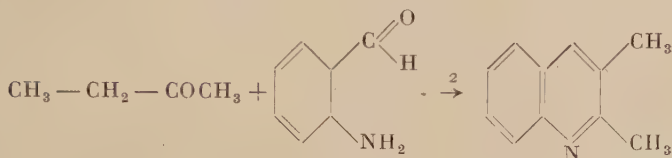
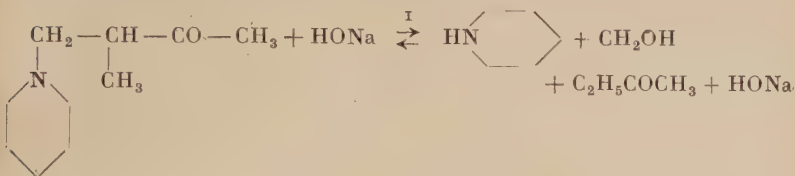
⁽⁴²⁾ C. M. MACLEOD et G. M. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1921, **119**, 11, 1470.

⁽⁴³⁾ A. T. STEWART et C. H. HAUSER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1098.

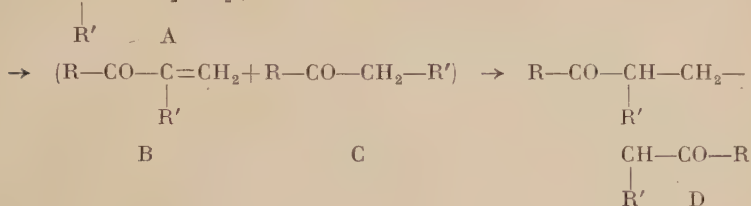
⁽⁴⁴⁾ H. HELLMANN et G. OPITZ, *Ber.*, 1956, **89**, 81.

⁽⁴⁵⁾ W. O. KERMACK et W. MUIR, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3089.

En faisant agir la soude sur cette même β -aminocétone dans les conditions (température, solvant) adoptées par les auteurs précités, mais en absence d'orthoaminobenzaldéhyde, nous n'avons pas constaté la réaction de désaminométhylation; ceci indique que l'orthoaminobenzaldéhyde rend décelable l'existence de l'équilibre ⁽¹⁾ en engageant l'éthyl méthyl cétone dans une réaction irréversible ⁽²⁾ :



Il est également probable que la réaction suivante :



constatée par différents auteurs ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾ est une conséquence du déplacement de l'équilibre. La cétone α -éthylénique B (provenant de la désamination du composé A) en réagissant sur la cétone de coupure C par une réaction de Michael, déplacerait à l'équilibre pour conduire au composé D.

Ces exemples montrent que la réaction de désaminométhylation peut être mise en évidence même lorsque la position de l'équilibre est en faveur de la β -aminocétone, en imposant à cet équilibre un déplacement continuels vers les produits de coupure.

Toutes ces données suggèrent que les β -aminocétones sont toujours au moins en équilibre « latent » avec les produits de coupure. La posi-

(48) J. DECOMBE, *Comptes Rendus*, **196**, 866.

(47) J. DECOMBE, *Comptes Rendus*, **197**, 258.

(48) Ch. E. DALGLIESH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1697.

tion de cet équilibre peut, dans certains cas au moins, être une des causes de l'échec de la réaction de Mannich.

Il est à noter toutefois que, lorsque l'aminoyalcoylation d'un composé est impossible dans les conditions de la réaction de Mannich, ce résultat ne doit pas toujours être attribué au fait que l'équilibre est en défaveur de la β -aminocétone. En effet, il a été montré ⁽⁴⁹⁾ à ⁽⁵¹⁾ que certaines cétones méthylées α -trisubstituées dont le centre réactionnel (groupement méthyle) est encombré stériquement ne conduisent pas à la réaction de Mannich (*). C'est également à l'encombrement stérique que l'on peut attribuer les mauvais rendements en certaines bases de Mannich obtenus par différents auteurs ⁽⁵²⁾ à ⁽⁵⁶⁾.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES MÉCANISMES DE DÉSAMINOMÉTHYLATION ET DE LA RÉACTION DE MANNICH

Nous venons de voir que la réaction de désaminométhylation résultant de l'action des réactifs aminés sur les β -aminocétones est la réaction inverse de celle de Mannich. Nous nous sommes demandé par quels mécanismes s'effectuait cette réaction de coupure. Etant donné que dans une réaction s'effectuant par une voie réversible l'état de transition de la réaction directe est le même que celui de la réaction inverse (principe de la réversibilité microscopique), nous avons été amenée à

⁽⁴⁹⁾ M. CHARPENTIER-MORIZE, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 497.

⁽⁵⁰⁾ M. CHARPENTIER-MORIZE, H. RIVIÈRE-LARRAMONA et B. TCHOUBAR, *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 1735.

⁽⁵¹⁾ M. CHARPENTIER-MORIZE, H. RIVIÈRE-LARRAMONA et B. TCHOUBAR, *16^e Congrès de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, résumé p. 125.

(*) Ces bases de Mannich qui peuvent être préparées par l'intermédiaire des énolates halogénomagnésiens (Charpentier-Morize, Rivière-Larramona et Tchoubar ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾) sont stables en milieu acide. Donc l'échec de l'aminoyalcoylation effectuée dans les conditions classiques n'est pas dû à la position de l'équilibre.

⁽⁵²⁾ C. MANNICH et W. HAF, *Arch. Pharm.*, 1927, **265**, 589.

⁽⁵³⁾ Ch. MAYER, *Thèse Faculté des Sciences de Paris*, 1939, Série A, n° 397, n° d'ordre 421.

⁽⁵⁴⁾ H. E. ZAUGG, M. FRIEFLDER et B. W. HARROW, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 1191.

⁽⁵⁵⁾ J. B. BICKING, E. M. SCHULTZ et J. M. SPRAGUE, *Abstracts 122nd Meeting Am. Chem. Soc.*, 14.L.

⁽⁵⁶⁾ L. KATZ et L. S. KARGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4085.

examiner les divers mécanismes proposés par les auteurs pour la réaction de Mannich (*).

Jusqu'à présent, les auteurs n'ont pas pris en considération la réversibilité de la réaction de Mannich ; nous examinerons les différents mécanismes proposés et les discuterons, d'une part, en fonction de la réversibilité observée et, d'autre part, en fonction des conditions opératoires utilisées.

Les mécanismes de la réaction de Mannich ne seront envisagés dans la discussion que dans la mesure où ils seront susceptibles d'apporter des renseignements sur les mécanismes de la réaction de désaminométhylation. C'est pour cette raison, que nous ne nous étendrons pas sur le problème que se sont posé de nombreux auteurs ⁽⁵⁸⁾ à ⁽⁶²⁾, à savoir si l'aminocoxylation est un second stade de la réaction de Knœvenagel ⁽⁶³⁾ à ⁽⁶⁵⁾. Nous avons montré, en effet, que la réaction de désaminométhylation réalisée dans les conditions du présent travail ne s'effectue par l'intermédiaire ni de la cétone α -éthylénique ni de la β -hydroxycétone.

CHAPITRE PREMIER

Mécanismes de la réaction de désaminométhylation en milieu basique.

Notre travail concernant l'étude de la désaminométhylation en milieu basique étant plus complet que l'étude de cette réaction en milieu acide, nous nous arrêterons plus longuement sur les mécanismes de cette première réaction. Nous ne considérerons dans cette discussion que les cas

(*) Le principe de la réversibilité microscopique ne peut être appliqué avec rigueur que si les conditions adoptées pour la réaction directe sont *identiques* à celles adoptées pour provoquer la réaction inverse. Nous avons effectué la réaction de désaminométhylation en utilisant un excès d'amine (2 mol). Aussi l'application du principe de la réversibilité microscopique à la réaction inverse correspondante : aminométhylation effectuée sans excès de réactif ne sera qu'une approximation.

⁽⁵⁷⁾ HOPE et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1911, 99, 2115.

⁽⁵⁸⁾ W. M. RODIONOW et E. A. POSTOVSKAJA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 841.

⁽⁵⁹⁾ K. BODENDORF et G. KORALEWKY, *Arch. Pharm.*, 1933, 271, 101.

⁽⁶⁰⁾ Ch. E. DALGLIESH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1697.

⁽⁶¹⁾ K. BODENDORF et H. RAAF, *Ann.*, 1955, 592, 26.

⁽⁶²⁾ J. HINE, *Physical Organic chemistry*. McGraw Hill, Londres, 1956, 256.

⁽⁶³⁾ E. KNOEVENAGEL, *Ann.*, 1894, 281, 25.

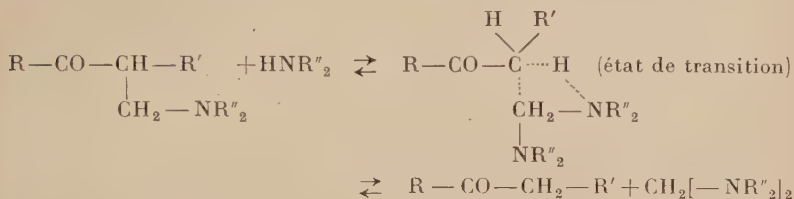
⁽⁶⁴⁾ E. KNOEVENAGEL, *Ber.*, 1904, 37, 4461.

⁽⁶⁵⁾ C. K. GOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chem.* Cornell University Press Ithaca, 1953, 685.

amines résulterait de l'union de l'ion énolate-carbéniate et de la méthylène bis-amine dont une fonction amine est salifiée.

Ce mécanisme, tout en étant plus satisfaisant que celui proposé par Lieberman et Wagner est cependant discutable pour les réactions ayant lieu dans le toluène. Il implique, en effet, la formation de particules chargées.

Etant donné le milieu peu ionisant dans lequel ces deux réactions — aminométhylation et désaminométhylation — ont été effectuées, il est tentant de représenter ce processus réversible par un schéma qui n'implique pas la formation de charges :



Un tel processus impliquant le passage par un cycle à quatre éléments se rapproche de ceux proposés pour les réactions d'échange isotopique hydrogène-deutérium pour l'eau, pour l'alcool et pour l'ammoniaque ⁽⁶⁸⁾ ⁽⁶⁹⁾ ⁽⁷⁰⁾.

Cependant, l'existence d'un mécanisme n'impliquant pas la formation intermédiaire de particules chargées n'exclut pas les mécanismes avancés d'une part par Taber, Becker et Spoerri ⁽⁶⁷⁾, et d'autre part par Liebermann et Wagner ⁽⁶⁶⁾. Nous pensons que dans d'autres conditions, ces mécanismes sont parfaitement valables. Ainsi, par exemple, Hellmann et Opitz ⁽⁷¹⁾ ont montré que l'aminoalcoylation de différentes cétones par des vinylogues d'aminométhylols n'avait lieu que si l'ion ammonium se formait intermédiairement.

Pour notre part, nous avons constaté que l'aminoalcoylation de différentes cétones par l'intermédiaire des α -aminonitriles n'a lieu qu'en présence de sels de métaux lourds (Ag ou Hg) ⁽⁷²⁾. Or ces sels qui sont des inducteurs de la liaison carbone-halogène ⁽⁷³⁾ à ⁽⁷⁵⁾ le sont vraisemblablement de la liaison C — CN. Ces résultats montrent donc que, pour ce

⁽⁶⁸⁾ Voir réf. 62, pp. 195-196.

⁽⁶⁹⁾ A. I. BRODSKY, Zh. OBSHCH et KHIZ, 1954, **24**, 413 (*J. Gen. Chem. USSR*, 1954, **24**, 421).

⁽⁷⁰⁾ C. G. SWAIN et M. M. LABES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 1084.

⁽⁷¹⁾ H. HELLMANN et G. OPITZ, *Ann.*, 1957, **605**, 141.

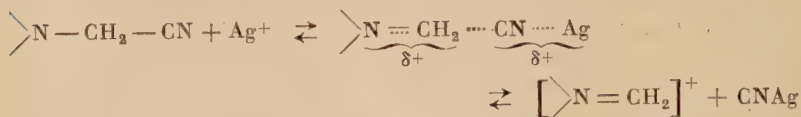
⁽⁷²⁾ H. LARRAMONA, *Comptes Rendus*, 1955, **241**, 319.

⁽⁷³⁾ G. SENTER, *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1, 346.

⁽⁷⁴⁾ G. SENTER et W. PORTER, *J. Chem. Soc.*, 1911, 1049.

⁽⁷⁵⁾ B. TCHOUBAR, *Comptes Rendus*, 1952, **235**, 720.

réactif particulier, l'entité réagissante doit être sinon ionisée, du moins fortement polarisée.



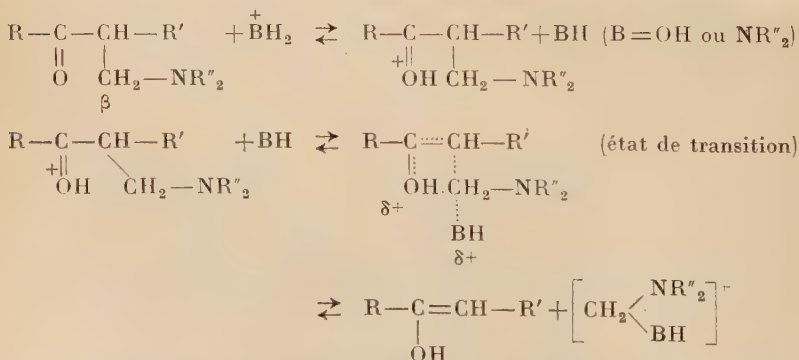
Tous ces faits tendent à montrer qu'en milieu basique, la réaction de désaminométhylation peut s'effectuer, suivant les conditions expérimentales, par plusieurs mécanismes.

CHAPITRE II

Mécanismes de la réaction de désaminométhylation en milieu acide.

Nous avons vu que la réaction inverse de Mannich en milieu acide peut être provoquée soit par l'acide chlorhydrique aqueux, soit par les chlorhydrates d'amine. Comme en milieu basique ionisant, le réactif (H_2O ou amine) peut soit intervenir, soit ne pas intervenir dans le stade de la coupure proprement dite. Nous examinerons successivement ces deux éventualités.

A. Le réactif intervient pour provoquer la coupure. — Lorsque la réaction inverse est provoquée par l'acide chlorhydrique dilué, ou par les chlorhydrates d'amine, un des mécanismes possibles est le suivant :



Ainsi, d'après le processus représenté ci-dessus, la réaction de dés-

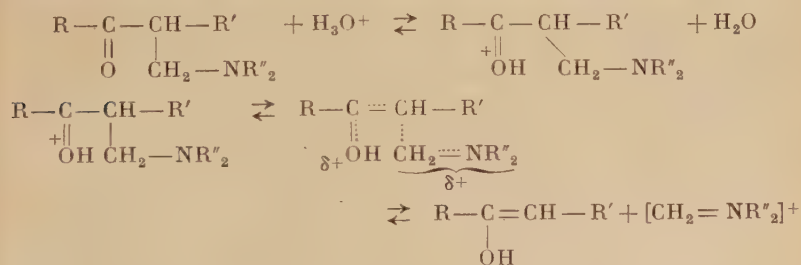
aminométhylation résulterait de l'attaque du type bimoléculaire du carbone en β de l'acide conjugué de la β -aminocétone (oxonium).

Cette attaque serait provoquée dans le premier cas par l'eau du milieu réactionnel et dans le deuxième par la base conjuguée de l'acide catalyseur c'est-à-dire par l'amine.

Si nous appliquons à ces deux processus analogues le principe de la réversibilité microscopique, nous voyons que la réaction de Mannich s'effectuant par l'union de l'entité réagissante et de l'énol intermédiaire se ferait par un mécanisme bimoléculaire.

Ce point de vue est en accord avec les conclusions générales tirées par Alexander et Underhill⁽⁷⁶⁾ sur le mécanisme de cette réaction. En effet, ces auteurs ont montré, par une étude cinétique de la condensation de l'acide éthylmalonique avec le formol et la diméthylamine, que cette réaction est globalement du troisième ordre et du premier ordre par rapport à chacun des réactifs. Ils ont montré, d'une part, que l'étape déterminant la vitesse est celle correspondant à la condensation de l'énol intermédiaire avec l'entité réagissante, et d'autre part, que cette dernière n'est pas totalement ionisée, en ion immonium, et ceci malgré un milieu très ionisant. Ce résultat appuie donc l'hypothèse que nous avons formulée, lors de l'étude des mécanismes de la réaction de Mannich en milieu basique (paragraphe précédent), à savoir que dans le toluène, la formation de l'ion immonium à partir de la méthylène *bis*-amine est peu probable.

B. Le réactif n'intervient pas pour provoquer la coupure. — L'autre schéma, susceptible de représenter la désaminométhylation des bases de Mannich par action des réactifs acides, est le suivant :



D'après ce mécanisme, la coupure des β -aminocétones s'effectuerait par une dissociation spontanée de l'acide conjugué de la β -aminocétone. Ce mécanisme implique également que la réaction de Mannich, en milieu acide, s'effectue par action de l'ion immonium sur l'énol. Bien que ce mécanisme ne soit pas valable dans le cas particulier de la condensation de Mannich effectuée sur l'acide éthylmalonique (⁷⁶), il

(⁷⁶) E. R. ALEXANDER et E. J. UNDERHILL, *J. Ann. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 4014.

n'est pas à rejeter. D'ailleurs il est proposé par divers auteurs ⁽⁷⁷⁾ ⁽⁷⁸⁾ ⁽⁷⁹⁾.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il nous est impossible de déterminer par lequel de ces deux mécanismes s'effectue la désaminométhylation en milieu acide des β -aminocétone étudiées.

En conclusion de cette discussion sur les mécanismes de la réaction de désaminométhylation (*), nous avons vu qu'il est possible d'envisager que cette réaction s'effectue tant en milieu acide qu'en milieu basique ionisant par deux mécanismes différents : soit par un mécanisme impliquant une dissociation de la β -aminocétone, soit par un mécanisme du type bimoléculaire.

QUATRIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Remarques générales.

Nomenclature. — Pour les bases de Mannich dérivées de l'acétophénone, la propiophénone et la désoxybenzoïne, nous n'avons pas employé la nomenclature systématique (cf. *Bulletin de la Société Chimique*, 1957, p. 1). Nous avons employé une nomenclature plus usuelle ; nous disons par exemple α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne au lieu de diphényl-1-2 N pipéridino-3 propanone. Pour les autres composés, nous nous sommes efforcée d'employer la nomenclature systématique.

⁽⁷⁷⁾ M. H. S. DEWAR, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford, 1950, 138.

⁽⁷⁸⁾ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Ithaca, 1953, 580.

⁽⁷⁹⁾ M. BALASUBRAMANIAN et V. BALAH, *Science and Culture* (India), 1955, **21**, n° 8, 450.

⁽⁸⁰⁾ H. HELLMANN et G. OPITZ, *Ber.*, 1956, **89**, 81.

(*) Bien que la réaction de désaminométhylation soit en compétition avec la réaction d'échange d'amine et la réaction d'élimination, nous ne discuterons pas leurs mécanismes probables. En effet, la première réaction n'a été envisagée que dans la mesure où elle était susceptible de donner des renseignements relatifs à l'influence de la nature du réactif sur la désaminométhylation. Quant à la deuxième, elle est devenue plus ou moins importante selon la structure de la base de Mannich étudiée. C'est pour ces raisons que ces deux réactions n'ont pas fait l'objet de notre part d'une étude systématique. Il faudrait pour pouvoir discuter plus utilement de leurs mécanismes apporter des faits plus nombreux.

Constantes. — Sauf indications contraires, les points de fusion ont été pris sur un banc chauffant de Kofler ; ils sont corrigés.

A. — Techniques employées pour la préparation des bases de Mannich. — Lors de la description de chacune des bases de Mannich étudiée, nous décrirons en premier lieu la technique qui a donné les meilleurs résultats.

Méthode A. — Nous avons fait réagir ensemble le trioxyméthylène, la cétone et le chlorhydrate d'amine. Cette réaction a été effectuée dans l'éthanol à reflux pendant 12 heures. A la fin de la réaction, l'éthanol est chassé sous vide, les produits de la réaction sont acidifiés avec une solution de HCl à 10 p. 100, les fractions neutres sont épuisées à l'éther et lavées jusqu'à neutralité. Les eaux chlorhydriques contenant les fractions aminées sont alcalinisées (NaOH 10 p. 100), extraites à l'éther et lavées (H_2O).

Méthode B. — Cette méthode consiste à préparer les β -aminocétone par addition de l'amine secondaire sur la cétone α -éthylénique. La préparation de la cétone α -éthylénique sera décrite pour chacun des composés. Sur cette cétone α -éthylénique, on fait agir à froid pendant 48 heures une quantité équimoléculaire d'amine secondaire. Les fractions neutres sont séparées des fractions aminées de la même façon que celle décrite dans la méthode A.

Méthode C. — Cette méthode consiste à préparer les β -aminocétone par action des méthylène *bis* amines sur une cétone. Pour cette réaction, on opère en utilisant des quantités équimoléculaires de cétone et de méthylène *bis*-amine. La réaction est effectuée soit dans le toluène anhydre (reflux) soit dans l'éthanol anhydre (reflux). Le temps de réaction a été étudié pour chacun des composés envisagés.

B. — Technique employée pour la désaminométhylation des bases de Mannich. — Nous avons essayé de provoquer la désaminométhylation en faisant agir dans l'éthanol anhydre 3 molécules de réactif (amine ou son chlorhydrate) sur 1 molécule de β -aminocétone. La séparation des fractions neutres et des fractions aminées a été effectuée selon la technique décrite dans la méthode A. Pour provoquer la désaminométhylation à l'aide de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol aqueux, nous avons utilisé un grand excès de réactif (10 molécules d'eau, 3 de HCl) pour 1 molécule de β -aminocétone.

Description des composés. — Nous décrirons les composés suivant l'ordre que nous avons adopté dans le tableau I du chapitre premier de la première partie.

Échange d'amine entre la base de Mannich et l'amine du milieu réactionnel. — Pour effectuer cette réaction d'échange, nous avons fait agir un excès (3 mol) d'amine (ou son chlorhydrate) sur la β -aminocétone. Cette réaction a été effectuée dans l'éthanol anhydre, à la température de reflux du mélange pendant 12 heures.

CHAPITRE II

Préparation et désaminométhylation des bases de Mannich.

α -N-diéthylaminométhyl acétophénone (I) :

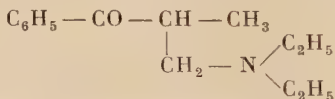


Préparation de l' α -N-diéthylaminométhyl acétophénone. — *Méthode A.* — 60 g (0,5 mol) d'acétophénone, 20 g (0,22 mol) de trioxyméthylène, 56 g (0,51 mol) de chlorhydrate de diéthylamine (éthanol pour homogénéiser). Rendement : 64 g (62 p. 100). Chlorhydrate. F : 108°⁽⁸¹⁾.

Désaminométhylation de l' α -N-diéthylaminométhyl acétophénone. — a) *Action de la diéthylamine* : 4 g (0,019 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl acétophénone sont chauffés pendant 12 heures avec 5,72 cm³ (0,057 mol) de diéthylamine, et 30 cm³ d'éthanol. On obtient 0,35 g (15 p. 100) d'acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$. E₁₂ : 86°-87° semicarbazone. F : 214° identique à un échantillon authentique et 3,3 g (82 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl acétophénone (chlorhydrate F : 108° identique au composé de départ).

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 2 g (0,00975 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl acétophénone chauffés pendant 48 heures avec 3,15 g (0,0288 mol) de chlorhydrate de diéthylamine dans 15 cm³ d'éthanol conduisent à 0,37 g (32 p. 100) d'acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ (caractérisée de la même façon que précédemment), et à 1,3 g (65 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl acétophénone non transformée.

α -N-diéthylaminométhyl propiophénone (II) :



(81) F. F. BLICKE et J. H. BURKHALTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 40, 451.

Préparation de l' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone. — Méthode A. — 60 g (0,45 mol) de propiophénone, 14 g (0,15 mol) de trioxyméthylène, 49 g (0,45 mol) de chlorhydrate de diéthylamine (éthanol pour homogénéiser) sont chauffés 12 heures à reflux. Rendement : 44,5 g (45 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone. E_b : 110°-112°. Chlorhydrate. F : 140° (Burckhalter et Fuson ⁽⁸²⁾) signalent F. : 150°).

Calc. pour $C_{14}H_{21}ON$, HCl : p. 100 : Cl, 13,8. — Tr. : 14,0.

Méthode B. — Sur 2 g (0,0136 mol) de méthylacrylophénone préparée selon la technique décrite ⁽⁸²⁾, on fait agir pendant 48 heures à froid 4,1 cm³ (0,04 mol) de diéthylamine. On obtient 1,24 g (42 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone et 0,95 g (52 p. 100) de propiophénone : semicarbazone. F : 179° identique à un échantillon authentique.

Méthode C. — Cette méthode consiste à préparer l' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone par action de la méthylène bis-diéthylamine sur la propiophénone.

Préparation de la méthylène bis-diéthylamine. — A 33 g (0,443 mol) d'une solution aqueuse de formol à 40 p. 100, refroidie à 0°, on ajoute lentement 97 g (1,33 mol) de diéthylamine. A la fin de l'addition, on ajoute 100 cm³ d'éther (pour faciliter le séchage) et met sur CO_3K_2 . Après 3 heures à la température ambiante, on décante la solution, sature avec du CO_3K_2 sec. Après 12 heures sur CO_3K_2 , on chasse l'éther, on distille. E_{760} : 165°-167° ⁽⁸³⁾.

Calc. pour $C_8H_{22}N_2$: P. M. 158. — Tr. : $2 \times 80 = 160$ ($ClO_4H - CH_3COOH$).

Action de la méthylène bis-diéthylamine sur la propiophénone. — a) Dans l'éthanol anhydre 4 g (0,0298 mol) de propiophénone, 4,8 g (0,0298 mol) de méthylène bis-diéthylamine, 30 cm³ d'éthanol à reflux pendant 12 heures. Rendement : 3,4 g (52 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone. On récupère 1,85 g (46 p. 100) de propiophénone.

b) Dans le toluène anhydre 2 g (0,0149 mol) de propiophénone, 2,4 g (0,0149 mol) de méthylène bis-diéthylamine sont chauffés à reflux pendant 12 heures dans 15 cm³ de toluène anhydre. Rendement : 0,8 g (25 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone. On isole 1,5 g (75 p. 100) de propiophénone.

⁽⁸²⁾ J. H. BURCKHALTER et R. C. FUSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4185.

⁽⁸³⁾ L. HENRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **13**, n° 3, 158.

Nous avons, pour les deux expériences précédentes, étudié l'influence du temps de réaction sur le rendement en β -aminocétone. Nous avons constaté qu'après 48 heures de réaction, le rendement en β -aminocétone était toujours, aux erreurs d'expérience près, le même. Ce résultat indique que dans les deux cas, l'équilibre est atteint après 12 heures de réaction.

Désaminométhylation de l' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone —

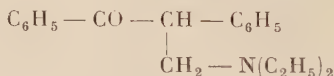
a) *Action de la diéthylamine* : 2 g (0,0092 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone; 2 78 cm³ (0,0272 mol) de diéthylamine sont chauffés à reflux pendant 12 heures dans 15 cm³ d'éthanol anhydre. On obtient 0,93 g (75 p. 100) de propiophénone. E_{14} : 94°-94°5. Semi-carbazone. F : 178°-179°; identique à un échantillon authentique.

b) *Action de la diéthylamine en absence de solvant* : 2 g (0,0092 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone, 2,78 cm³ (0,0276 mol) de diéthylamine anhydre sont laissés en contact pendant 3 jours à la température ambiante. On obtient 0,88 g (72 p. 100) de propiophénone caractérisée comme dans a.

c) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 2 g (0,0092 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone, 3 g (0,0274 mol) de chlorhydrate de diéthylamine sont chauffés à reflux pendant 48 heures dans 15 cm³ d'éthanol. On obtient 0,85 g (70 p. 100) de propiophénone caractérisée comme précédemment (a).

d) *Action de l'éthanol anhydre* : 2 g (0,0092 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl propiophénone sont chauffés à reflux pendant 48 heures dans l'éthanol anhydre. On récupère la totalité de la β -aminocétone de départ.

α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne (III) :



Préparation de l' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne. — Méthode B. — L' α -phényl acrylophénone a été préparée selon la méthode décrite par Matti et Raynaud⁽⁸⁴⁾ : 9 g (0,043 mol) d' α -phényl acrylophénone et 5 cm³ (0,048 mol) de diéthylamine sont laissés en contact pendant 48 heures à la température ambiante. Le produit est versé dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 p. 100 et la solution est épuisée à l'éther. On sépare ainsi l' α -phényl acrylophénone qui n'a pas réagi. Les eaux chlorhydriques sont alcalinisées (HONa à 10 p. 100) extraites à

(84) J. MATTI et P. RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 603.

l'éther. L'éther est lavé (H_2O), chassé sous vide. Rendement : 8,5 g (70 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne. Chlorhydrate. F : 148° (84).

Calc. pour $C_{19}H_{23}ON$, HCl : p. 100 : Cl, 11,15. — Tr. : 111,1.

Méthode C. — 4 g (0,020 mol) de désoxybenzoïne, 3,2 g (0,021 mol) de méthylène bis-diéthylamine (préparé selon la méthode v. p. 1301), 30 cm³ de toluène anhydre sont chauffés 12 heures à reflux. On isole 2,72 g (65 p. 100 d' α -phényl acrylophénone $C_6H_5CO-CH(C_6H_5)=CH_2$ (84). L' α -phényl acrylophénone provient de la désamination dans le milieu réactionnel de l' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne.

Méthode A. — 20 g (0,102 mol) de désoxybenzoïne, 3,5 g (0,039 mol) de trioxyméthylène, 11 g (0,10 mol) de chlorhydrate de diéthylamine sont dissous dans l'éthanol et chauffés à reflux pendant 12 heures. Rendement : 2 g (7 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne et 12 g (57 p. 100) d' α -phényl acrylophénone provenant de la désamination de l' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne.

Désaminométhylation de l' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne —

a) *Action de la diéthylamine* : 2 g (0,0071 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne ; 2,15 cm³ (0,021 mol) de diéthylamine, sont chauffés à reflux pendant 12 heures dans 15 cm³ d'éthanol. On obtient des traces d' α -phényl acrylophénone et on récupère 1,8 g (90 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne. Chlorhydrate. F : 148° (bloc) identique à l'échantillon authentique.

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 2 g (0,0071 mol) de α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne, 2,3 g (0,021 mol) de chlorhydrate de diéthylamine sont chauffés à reflux pendant 12 heures dans 15 cm³ d'éthanol. On récupère 1,9 g (95 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne.

c) *Action de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol aqueux* : 2 g (0,0071 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne sont chauffés à reflux dans une solution formée de 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 p. 100 et de 15 cm³ d'éthanol à 99 p. 100. On obtient 0,22 g (15 p. 100) d' α -phényl acrylophénone et 1,5 g (75 p. 100) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne.

Échange d'amine entre l' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne et l'amine du milieu réactionnel. — a) *Action de l'aniline à chaud* : 2 g (0,0071 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne, 2 cm³ (0,0213 mol) d'aniline, sont chauffés pendant 12 heures à reflux dans 15 cm³ d'éthanol. On obtient 1,18 g (80 p. 100) de dimère de l' α -phényl

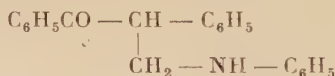
acrylophénone. F : 110°⁽⁸⁴⁾, et des traces d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne (IV). F : 105°⁽⁸⁵⁾, identique à l'échantillon authentique.

b) *Action de l'aniline à la température ambiante* : les mêmes proportions de composés que pour l'expérience précédente ont été abandonnées pendant 10 jours à la température ambiante. Nous avons isolé 10 p. 100 du dimère de l' α -phényl acrylophénone. F : 110° et 80 p. 100 de α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne (IV). F : 105°.

c) *Action du chlorhydrate d'aniline* : 2 g (0,0071 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne, 2,78 g (0,0214 mol) de chlorhydrate d'aniline sont chauffés pendant 12 heures à reflux dans 15 cm³ d'éthanol. On obtient 1,1 g (80 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52° (pas de dépression avec l'échantillon authentique) et des traces d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne (IV). F : 105°.

d) *Action de la pipéridine* : 1,5 g (0,0053 mol) d' α -N-diéthylaminométhyl désoxybenzoïne, 1,4 g (0,00165 mol) de pipéridine et 12 cm³ d'éthanol sont chauffés pendant 12 heures à reflux. On obtient 0,105 g (10 p. 100) de désoxybenzoïne, 0,7 g (45 p. 100) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. F : 90°⁽⁸⁴⁾ ⁽⁸⁶⁾ identique à un échantillon authentique. Les fractions aminées contenaient un autre composé que nous n'avons pas réussi à purifier et qui pourrait être la β -aminocétone de départ.

α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne (IV) :



Préparation de l' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne. — *Méthode B.* — 5 g (0,024 mol) d' α -phényl acrylophénone (dont le mode de préparation a été donné page 1302), 2,5 cm³ (0,026 mol) d'aniline sont laissés pendant 48 heures à la température ambiante. Rendement : 5,75 g (80 p. 100) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne. F : 105°⁽⁸⁵⁾.

Méthode A. — 20 g (0,102 mol) de désoxybenzoïne, 3,7 g (0,041 mol) de trioxyméthylène, 11,8 g (0,10 mol) de chlorhydrate d'aniline sont dissous dans de l'éthanol anhydre. On obtient la désoxybenzoïne de départ, et des résines qui résultent sûrement de la polycondensation du formol et de l'aniline⁽⁸⁷⁾. Par conséquent, la réaction

⁽⁸⁵⁾ J. MATTI et P. RAYNAUD, *Comptes Rendus*, 1953, **236**, 2156 et 2253.

⁽⁸⁶⁾ D. TABER, E. I. BECKER et P. E. SPOERRI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 776.

⁽⁸⁷⁾ W. S. YOUNG et E. C. WAGNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 854.

de Mannich ne s'est pas faite. Nous avons répété cette expérience dans les mêmes conditions mais en utilisant l'aniline au lieu de son chlorhydrate. Nous sommes arrivés au même résultat.

Désaminométhylation de l' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne. — a) *Action de l'aniline* : 2 g (0,0066 mol) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne, 1,88 cm³ (0,0198 mol) d'aniline sont chauffés à reflux pendant 12 heures dans l'éthanol (15 cm³). On obtient 1,1 g (80 p. 100) de dimère de l' α -phényl acrylophénone. F : 110° et des traces de β -aminocétone de départ. F : 105°.

b) *Action du chlorhydrate d'aniline* : 1 g (0,0033 mol) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne ; 1,28 g (0,0099 mol) de chlorhydrate d'aniline et 8 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 12 heures. On obtient 0,65 g (100 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52°, identique à l'échantillon authentique.

c) *Action de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol aqueux* : 2 g (0,0066 mol) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne, 30 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 p. 100, 15 cm³ d'éthanol à 99 p. 100 sont chauffés pendant 24 heures à reflux. On obtient 0,6 g (46 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52°. Les fractions aminées sont constituées par de la β -aminocétone de départ (30 p. 100) et par des résines qui résultent sûrement de la condensation de l'aniline sur le formol. Nous avons constaté que lorsque le temps de réaction est de 12 heures, le rendement en désoxybenzoïne de coupure est de 0,5 g (38 p. 100). Lorsque le temps de réaction est de 48 heures, nous obtenons 0,60 g (46 p. 100) de désoxybenzoïne, ce qui indique que l'équilibre est atteint au bout de 24 heures.

d) *Action de l'eau sur le chlorhydrate de l' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne* : 1,45 g (0,0043 mol) de chlorhydrate d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne, 0,78 cm³ (0,0043 mol) d'H₂O, 12 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 12 heures. On isole 0,72 g (86 p. 100) de désoxybenzoïne.

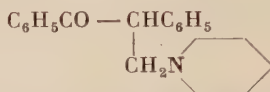
Échange d'amine entre l' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne et l'amine du milieu réactionnel. — a) *Action de la diéthylamine* : 1,5 g (0,005 mol) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne, 1,1 g (0,015 mol) de diéthylamine sont chauffés à reflux pendant 12 heures dans 10 cm³ d'éthanol. On isole 0,83 g (80 p. 100) de dimère de l' α -phényl acrylophénone. F : 110°. On caractérise à côté de ce produit la β -aminocétone de départ. F : 105°.

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 1 g (0,0033 mol) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne, 1,1 g (0,01 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 8 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. On

obtient 0,55 g (80 p. 100) de dimère de l' α -phényl acrylophénone (F : 110°). Les fractions aminées contiennent 0,1 g (10 p. 100) de β -aminocétone de départ.

c) *Action de la pipéridine* : 2,4 g (0,008 mol) d' α -N-anilinométhyl désoxybenzoïne ; 2,4 cm³ (0,0024 mol) de pipéridine, 20 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 12 heures. On isole 0,63 g (40 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52° identique à un échantillon authentique et 1,10 g (47 p. 100) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. F : 90°⁽⁸⁴⁾ ⁽⁸⁶⁾ (identique à l'échantillon authentique, voir préparation ci-dessous).

α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne (V) :



Préparation de l' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne (V). — *Méthode C.* — Consiste à préparer l' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne par l'intermédiaire de la méthylène bis-pipéridine.

Préparation de la méthylène bis-pipéridine : à 8 g (0,111 mol) d'une solution d'aldéhyde formique à 40 p. 100, on ajoute lentement 33 cm³ (0,333 mol) de pipéridine. A la fin de l'addition, on sature de CO₂K₂ et on décante. A la solution, on ajoute 30 cm³ d'éther et sature à nouveau avec CO₂K₂. On laisse 12 heures à la température ambiante, chasse l'éther, distille. Rendement : 9,5 g (47 p. 100) du méthylène bis-pipéridine ⁽⁸³⁾ ⁽⁸⁸⁾.

Calc. pour C₁₁H₂₂N₂ : P.M. : 182. — Tr. : 91,5 \times 2 = 183 (ClO₄H — CH₃COOH).

Préparation de l' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. — Dans l'éthanol : 2 g (0,0102 mol) de désoxybenzoïne, 188 g (0,0103 mol) de méthylène bis-pipéridine sont chauffés pendant 12 heures dans l'éthanol anhydre. Rendement : 2,67 g (90 p. 100) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. F : 90° ⁽⁸⁴⁾ ⁽⁸⁶⁾.

Dans le toluène : 2 g (0,0102 mol) de désoxybenzoïne, 1,90 g (0,0104 mol) de méthylène bis-pipéridine et 15 cm³ de toluène anhydre sont chauffés à reflux pendant 48 heures. Rendement : 2,25 g (75 p. 100) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. F 90°, et on récupère 0,34 g (17 p. 100) de désoxybenzoïne. Une première expérience a été faite dans les mêmes conditions, le temps de réaction étant de 12 heures. Nous avons isolé 1,2 g (40 p. 100) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. Ce résultat indique que l'équilibre n'est pas atteint après 12 heures de réaction.

⁽⁸³⁾ E. KNOEVENAGEL, *Ber.*, 1898, **31**, 2585.

Méthode A. — 20 g (0,102 mol) de désoxybenzoïne, 3,7 g (0,041 mol) de trioxyméthylène, 12,4 g (0,102 mol) de chlorhydrate de pipéridine, 50 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. Rendement : 17 g (57 p. 100) de α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. F : 90°.

Désaminométhylation de l' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne. —

a) *Action de la pipéridine dans l'éthanol* : 3 g (0,0102 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 3 cm³ (0,0306 mol) de pipéridine et 20 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 12 heures. On isole 1 g (50 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52° et 1,5 g (50 p. 100) de β -aminocétone de départ. Après 6 heures de réaction nous n'avons isolé que 30 p. 100 de désoxybenzoïne, alors qu'après 24 heures le rendement en désoxybenzoïne de coupure est toujours de 50 p. 100 ; ce qui indique que l'équilibre est atteint en 12 heures de réaction.

Dans le toluène : 2 g (0,0068 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 2 cm³ (0,0204 mol) de pipéridine, 15 cm³ de toluène sont chauffés 12 heures à reflux. On obtient 0,4 g (30 p. 100) de désoxybenzoïne. Les fractions aminées sont constituées de 1,2 g (60 p. 100) de β -aminocétone de départ. Une seconde expérience effectuée dans les mêmes conditions mais en portant le temps de réaction à 24 heures a également conduit à 30 p. 100 de désoxybenzoïne. Ainsi, pour cette réaction, l'équilibre est atteint au bout de 12 heures de chauffage.

b) *Action du chlorhydrate de pipéridine* : 0,6 g (0,00204 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 0,75 g (0,00616 mol) de chlorhydrate de pipéridine. 12 heures à reflux dans 8 cm³ d'éthanol. On isole 0,17 g (40 p. 100) du dimère d' α -phényl acrylophénone. F : 110° et 0,3 g (50 p. 100) de β -aminocétone de départ. F : 90°.

c) *Action de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol aqueux* : 1 g (0,0034 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 10 cm³ de HCl à 5 p. 100 dans H₂O, 8 cm³ d'éthanol à 99 p. 100 sont chauffés 12 heures à reflux. On retrouve 0,95 g (95 p. 100) de β -aminocétone de départ.

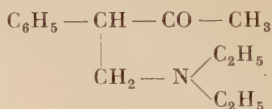
Échange d'amine entre l' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne et l'amine du milieu réactionnel. — a) *Action de la diéthylamine* : 2 g (0,0068 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 1,5 g (0,0206 mol) de diéthylamine, 15 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. On obtient 0,15 g (10 p. 100) de dimère de l' α -phényl acrylophénone. F : 110° et 1,6 g (80 p. 100) de β -aminocétone non transformée.

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 2 g (0,0068 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 2,2 g (0,020 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 15 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 12 heures. On obtient 0,3 g (20 p. 100) de dimère de l' α -phényl acrylophénone et 1,25 g (62 p. 100) de β -aminocétone de départ.

c) *Action de l'aniline* : 2 g (0,0068 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 2 g (0,02 mol) d'aniline, 15 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. On obtient 0,8 g (60 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52° et 0,45 g (22 p. 100) de β -aminocétone de départ.

d) *Action du chlorhydrate d'aniline* : 1 g (0,0034 mol) d' α -N-pipéridinométhyl désoxybenzoïne, 1,5 g (0,0118 mol) de chlorhydrate d'aniline sont chauffés dans 8 cm³ d'éthanol pendant 12 heures à reflux. On isole 0,6 g (90 p. 100) de désoxybenzoïne. F : 52° et des traces de β -aminocétone de départ. F : 90°.

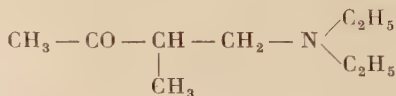
Diéthylamino-4 phényl-3 butanone-2 (VI) :



Préparation de la diéthylamino-4 phényl-3 butanone-2. — *Méthode A.* — 134 g (1 mol) de phénylacétone, 36 g (0,041 mol) de trioxyméthylène, 109,5 g (1 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 200 cm³ d'éthanol anhydre. Rendement : 82 g (37 p. 100) de diéthylamino-4 phényl-3 butanone-2. Chlorhydrate. F : 125° bloc⁽⁸⁹⁾.

Essais de désaminométhylation de la diéthylamino-4 phényl-3 butanone-2. — *Action de la diéthylamine* : 2 g (0,0091 mol) de diéthylamino-4 phényl-3 butanone-2, 2,8 cm³ (0,0273 mol) de diéthylamine, 15 cm³ d'éthanol chauffés à reflux pendant 12 heures. On isole 1 g (75 p. 100) de phényl-2, one-3, butène. E₁₇ : 93°-95°. Semicarbazone. F : 172°. Identique à la semicarbazone du composé authentique obtenu par entraînement à la vapeur en milieu acide de la diéthylamino-4 phényl-3 butanone-2. On obtient également 0,15 g (8 p. 100) de β -aminocétone de départ.

Diéthylamino-1 méthyl-2 butanone-3 (VII) :



Préparation de la diéthylamino-1 méthyl-2 butanone-3. — *Méthode A.* — 7,2 g (0,1 mol) de méthyl éthyl cétone, 2,9 g (0,032 mol) de trioxyméthylène, 11 g (0,1 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 50 cm³ d'étha-

⁽⁸⁹⁾ W. WILSON et Z. Y. KYI, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1321.

nol sont chauffés 8 heures à reflux. Rendement : 11,9 g (75 p. 100) de diéthylamino-1 méthyl-2 butanone-3. $E_{15} : 77^{\circ}\cdot 78^{\circ}$ ⁽⁹⁰⁾ ⁽⁹¹⁾.

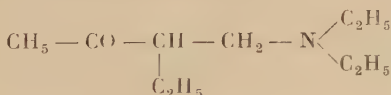
Calc. pour $C_9H_{19}ON$, HCl : p. 100 : Cl, 18,35. — Tr. : 18,40.

Essai de désaminométhylation de la diéthylamino-1 méthyl-2 butanone-3. — a) *Action de la diéthylamine* : 2 g (0,0127 mol) de diéthylamino-1 méthyl 2 butanone-3 ; 2,75 g (0,038 mol) de diéthylamine, 15 cm³ d'éthanol sont chauffés 36 heures à reflux. On précipite directement les fractions aminées par de l'éther chlorhydrique. On essaie de faire une semicarbazone sur la fraction étherée. Pour cela, à la solution étherée contenant l'alcool on ajoute du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium. Cette nouvelle solution est agitée pendant 48 heures. Ces précautions sont prises afin de ne pas perdre la méthyl éthylcétone si elle s'est formée par désaminométhylation. On sait que cette cétone est très soluble dans l'eau et très volatile.

Les fractions neutres n'ont conduit à aucune semicarbazone. Dans les fractions aminées, nous avons retrouvé 1,8 g (90 p. 100) de β -aminocétone de départ.

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 2 g (0,0128 mol) de diéthylamino-1 méthyl-2 butanone-3 ; 4,2 g (0,038 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 15 cm³ d'éthanol sont chauffés à reflux pendant 36 heures. Après avoir effectué une séparation identique à la précédente, nous avons obtenu 1,7 g (85 p. 100) de β -aminocétone de départ.

Diéthylamino-1 éthyl-2 butanone-3 (VIII) :



Préparation de la diéthylamino-1 éthyl-2 butanone-3. — *Méthode A.* — 20 g (0,23 mol) de méthyl propylcétone, 9,12 g (0,101 mol) de trioxyméthylène, 25,5 g (0,23 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 75 cm³ d'éthanol sont chauffés pendant 12 heures à reflux. Rendement : 27,3 g (70 p. 100). $E_{15} : 99^{\circ}\cdot 101^{\circ}$ ⁽⁹¹⁾.

Calc. pour $C_{10}H_{21}ON$, HCl : p. 100 : 17,1. — Tr. : 16,9 (le chlorhydrate est très hygroscopique). Picrate. F : 80,0.

⁽⁹⁰⁾ S. I. LUR'E, C. A., 1940, **34**, 2847.

⁽⁹¹⁾ R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *Comptes Rendus*, 1952, **234**,

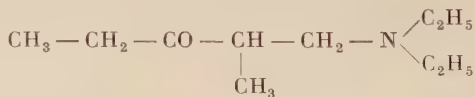
Méthode B. — Méthode qui consiste à faire agir la diéthylamine sur l'éthyl-2 butène-1 one-3.

L'éthyl 2 butène-1 one-3 a été préparé selon la technique donnée par Colonge et Cumet ⁽⁹²⁾. 4 g (0,040 mol) d'éthyl-2 butène-1 one-3, 3,90 cm³ (0,04 mol) de diéthylamine sont laissés 12 heures à la température ambiante. Rendement : 3,9 g (57 p. 100). Picrate. F : 80° identique au picrate du composé obtenu par la méthode A. Les fractions neutres sont constituées par la cétone α -éthylénique de départ.

Essais de désaminométhylation de la diéthylamino-1 éthyl-2 butanone-3. — a) *Action de la diéthylamine* : 1 g (0,0058 mol) de diéthylamino-1 éthyl-2 butanone-3, 1,9 cm³ (0,0185 mol) de diéthylamine, 8 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. On isole une très petite quantité de fractions neutres qui se polymérisent lorsqu'on essaie de faire la semicarbazone (ces fractions sont sûrement constituées par la cétone α -éthylénique provenant de la désamination de la β -aminocétone). On retrouve 0,85 g (85 p. 100) de β -aminocétone de départ.

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 2 g (0,011 mol) de diéthylamino-1 éthyl-2 butanone-3, 4,25 g (0,039 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 15 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. On retrouve 1,8 (90 p. 100) de β -aminocétone de départ.

Diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3 (IX) :



Préparation de la diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3. — *Méthode A.* — 50 g (0,58 mol) de diéthylcétone, 23,2 g (0,258 mol) de trioxyméthylène, 64 g (0,58 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 75 cm³ d'éthanol anhydre, 12 heures à reflux. Rendement : 45 g (45 p. 100) de diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3. E₁₀ : 85°-90° ⁽⁹³⁾.

Calc. pour C₁₀H₂₁ON, HCl, : p. 100 : Cl, 17,1. — Tr. : 17,4 (très hygroscopique).

Action de la diéthylamine sur la méthyl-2 propène-1 one-3, préparé selon la technique décrite par Colonge et Cumet : 4 g (0,041 mol) de cétone α -éthylénique, 4 cm³ (0,039 mol) de diéthylamine, 48 heures à la température ambiante. Rendement : 3,2 g (47 p. 100) de diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3. On récupère 0,9 g (23 p. 100) de méthyl-2 propène-1 one-3. Semicarbazone. F : 162° ⁽⁹²⁾ identique à un échantillon authentique.

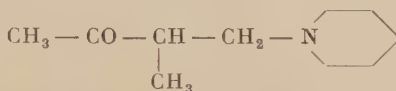
⁽⁹²⁾ J. COLONGE et G. CUMET, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 858 M.

⁽⁹³⁾ E. LILLY et Co., *Brit.*, 1949, 605 393 (22 juillet 1948), *C. A.*, 43, 1067.

Désaminométhylation de la diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3. —
 a) *Action de la diéthylamine* : 4 g (0,023 mol) de diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3, 6,9 cm³ (0,067 mol) de diéthylamine, 30 cm³ d'éthanol à reflux pendant 48 heures. On isole 1,6 g (72 p. 100) de méthyl-2 propène-1 one-3. Semicarbazone. F : 162° identique à l'échantillon authentique. On retrouve également 0,4 g (10 p. 100) de β -aminocétone de départ.

b) *Action du chlorhydrate de diéthylamine* : 3 g (0,0175 mol) de diéthylamino-1 méthyl-2 pentanone-3, 5,7 g (0,052 mol) de chlorhydrate de diéthylamine, 20 cm³ d'éthanol sont chauffés pendant 48 heures à reflux. On isole 1,3 g (76 p. 100) de méthyl-2 propène-1 one-3.

Pipéridino-1 méthyl-2 butanone 3 (X) :



Préparation de la pipéridino-1 méthyl-2 butanone-3. — *Méthode A.* — 20 g (0,28 mol) de méthyl éthyl cétone, 7,1 g (0,079 mol) de trioxyméthylène, 31 g (0,26 mol) de chlorhydrate de pipéridine 75 cm³ d'éthanol sont chauffés 12 heures à reflux. Rendement : 15,4 g (32 p. 100) de pipéridino-1 méthyl-2 butanone-3. E_s : 93°-96°. Chlorhydrate. F : 150°⁽⁹⁴⁾ (95) (96).

Calc. pour C₁₀H₁₉ON, HCl : p. 100 : Cl, 17,3. — Tr. : 16,9.

Désaminométhylation de la pipéridino-1 méthyl-2 butanone-3. — *Action de la potasse* : 4,2 g (0,020 mol) de chlorhydrate de pipéridino-1 méthyl-2 butanone-3, dissous dans 10 cm³ d'eau sont ajoutés à une solution de 2,4 cm³ (0,024 mol) de KOH 10 N dans 5 cm³ d'éthanol. Après 3 jours à 37°, deux couches sont formées. On les sépare par décantation.

Etude de la couche supérieure : on précipite l'amine par l'éther chlorhydrique, essore et on obtient 3,8 g (90 p. 100) de β -aminocétone de départ. Chlorhydrate. F : 150° identique à l'échantillon. Afin de voir s'il y a eu formation de méthyl éthyl cétone par désaminométhylation on fait la semicarbazone directement sur la solution éthérée, cette solution est agitée mécaniquement pendant 48 heures. Après séparation, nous n'avons pas isolé de semicarbazone.

Etude de la couche inférieure : cette couche est extraite 15 fois à

(94) C. MANNICH et K. CURTAZ, *Arch. Pharm.*, 1926, 264, 741.

(95) C. MANNICH et W. HOF, *Arch. Pharm.*, 1927, 265, 589.

(96) W. O. KERMACK et W. MUIR, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3089.

l'éther (la méthyl éthylcétone qui aurait pu se former étant très soluble dans l'eau).

Cette solution étherée n'a pas donné de semicarbazone. Par conséquent, nous n'avons pas eu de désaminométhylation de la pipéridino-1 méthyl-2 butanone.

CONCLUSIONS

Les principales conclusions de ce travail sont les suivantes :

A) *Conclusions expérimentales.*

1. L'action des réactifs aminés (amine libre et chlorhydrate d'amine) et l'action de l'acide chlorhydrique en solution éthanolique aqueuse sur des β -aminocétone conduisent à trois réactions compétitives :

- a) la réaction de désaminométhylation,
- b) la réaction d'élimination,
- c) la réaction d'échange d'amine entre le réactif et la β -aminocétone.

2. L'aptitude des β -aminocétone à donner lieu à la réaction de désaminométhylation dépend de trois facteurs :

- a) la structure carbonée de β -aminocétone : la présence du groupement $\text{—CO—C}_6\text{H}_5$ est nécessaire mais pas toujours suffisante pour que la réaction de désaminométhylation se manifeste ;
- b) la nature du groupement aminé de la β -aminocétone : la réaction de désaminométhylation est souvent favorisée par la présence du groupement anilino dans la molécule ;
- c) la nature du milieu réactionnel : une β -aminocétone ne subissant pas la réaction de désaminométhylation peut, après échange d'amine avec le réactif, conduire à cette dernière réaction.

Ces trois facteurs influencent notablement la position de l'équilibre.

B) *Conclusions théoriques.*

1. Les réactions de désaminométhylation résultant de l'action des amines des chlorhydrates d'amine et de l'acide chlorhydrique dilué sont des réactions inverses de celles de Mannich, non seulement du point de vue stœchiométrique, mais également du point de vue de leurs mécanismes. La réaction de Mannich étant réversible, le succès ou l'échec de cette réaction dépend notamment de la position de cet équilibre.

2. La réversibilité de la réaction de Mannich permet d'avancer certaines hypothèses quant à la structure des entités réagissantes.

a) En milieu basique : l'aminométhylation par l'intermédiaire des α -cyanoalcoylamines indique que l'entité réagissante doit être sinon ionisée, du moins fortement polarisée. L'aminométhylation et la désaminométhylation dans le toluène indiquent cependant que contrairement à l'idée communément admise, l'entité réagissante n'est pas toujours l'ion ammonium $(\text{CH}_2=\text{N}\langle)^+$ mais qu'elle peut être constitué soit par une molécule polarisée telle que les sels de méthylène *bis*-amines, soit par une molécule neutre (la méthylène *bis*-amine).

b) En milieu acide, nos résultats sont compatibles avec les mécanismes actuellement admis pour la réaction de Mannich effectuée en milieu acide.

(Laboratoire de Mlle le Professeur J. LÉVY,
C. N. R. S., 25, boulevard Saint-Jacques, Paris-14^e).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'OXYDE MERCURIQUE (*)

Par PIERRE LARUELLE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Chapitre premier. — Les deux aspects de l'oxyde mercurique. Historique de l'étude de leurs propriétés physiques.

Chapitre II. — Préparation de l'oxyde mercurique par voie humide.

I. — Préparation de l'oxyde mercurique en présence de bromures et de cyanures.

II. — Préparation de l'oxyde mercurique à partir des solutions de mercuri-iodures alcalins.

III. — Préparation du composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$ pur.

Chapitre III. — Propriétés de la forme rhomboédrique de l'oxyde mercurique.

Chapitre IV. — Préparation de l'oxyde mercurique par voie sèche.

Chapitre V. — Identité de la forme rouge et de la forme jaune de l'oxyde orthorhombique.

Chapitre VI. — Étude cristallographique des deux variétés d'oxyde mercurique.

I. — Oxyde orthorhombique.

II. — Oxyde rhomboédrique.

CONCLUSIONS.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 7 juin 1956 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

L'oxyde mercurique HgO , connu depuis le moyen âge, se prépare actuellement par deux procédés différents. La décomposition thermique du nitrate mercurique fournit un oxyde orangé vif, en paillettes cristallines. Il porte communément le nom d'oxyde rouge de mercure. D'autre part, la précipitation d'une solution aqueuse de chlorure mercurique par la soude ou la potasse donne un oxyde jaune-orangé, en poudre très fine : l'oxyde jaune. L'oxyde mercurique présente ainsi l'apparence du dimorphisme, car les deux produits sont de couleur bien différente. Ces deux variétés ont été très étudiées de ce point de vue, et aucun argument solide n'a permis de démontrer le polymorphisme. Les auteurs concluent, pour la plupart, que les différences de comportement observées dans certaines conditions tiennent au fait que l'oxyde rouge est constitué de cristaux relativement gros et bien développés, tandis que l'oxyde jaune est formé de cristallites très petits.

M. Guillot avait observé deux ordres de phénomènes qui ne pouvaient être expliqués que partiellement par la différence entre les états de division des deux formes :

1° Une pulvérisation de l'oxyde rouge ne donne pas de l'oxyde jaune, mais une poudre de couleur ocre nettement différente.

2° La modification de la couleur de l'oxyde, lorsqu'on élève la température (l'oxyde de mercure, dans ces conditions, devient progressivement brun, puis tout à fait noir, et ce changement de teinte est réversible), n'est pas parallèle pour l'oxyde rouge et l'oxyde jaune.

Amené à reprendre cette question en collaboration avec Chalchat, M. Guillot prépara, par précipitation, des cristaux beaucoup plus gros que ceux de l'oxyde jaune habituel, et observa une variété encore plus grande dans la couleur des produits et dans les modifications de celle-ci pendant le chauffage. A cause de ces anomalies, nous avons repris cette étude sous sa direction, en cherchant à préciser la qualité de l'oxyde obtenu selon le mode de préparation, essentiellement par l'étude de ses propriétés cristallographiques.

Nous diviserons ce travail en six parties :

D'abord nous classerons les conclusions des travaux antérieurs qui ont traité des propriétés physiques de l'oxyde mercurique et en particulier ceux qui se proposaient de comparer l'oxyde rouge et l'oxyde jaune.

Dans un deuxième chapitre, nous étudierons les modalités de préparation de l'oxyde par voie humide, ce qui nous conduira à préciser les conditions où apparaît une nouvelle forme cristalline, rhomboédrique. Les propriétés particulières de cette variété seront décrites dans une troisième partie.

Parallèlement à notre étude de la préparation de l'oxyde par voie humide, nous chercherons, en utilisant divers artifices, à modifier le faciès de l'oxyde préparé par voie sèche (quatrième chapitre).

Nous reviendrons ensuite, dans une cinquième partie, sur le problème de l'identité des formes rouge et jaune de l'oxyde et de leurs relations possibles avec la variété rhomboédrique.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous réunirons les documents cristallographiques relatifs à la variété orthorhombique classique et à la nouvelle forme cristalline.

CHAPITRE PREMIER

Les deux aspects de l'oxyde mercurique. Historique de l'étude de leurs propriétés physiques

L'analyse révèle que l'oxyde préparé par voie sèche, et l'oxyde jaune précipité en solution aqueuse dans de bonnes conditions, sont tous deux très purs, et il ne peut y avoir de doute sur la formule à leur attribuer : HgO (*). Les chimistes ont été tout d'abord frappés par la grande différence de leurs affinités. Pelouze (⁵¹), en 1843, remarque que le chlore gazeux vers 0° attaque rapidement l'oxyde jaune, tandis qu'il ne réagit que très lentement et très partiellement avec l'oxyde rouge. Si ce dernier est broyé finement, la réaction est tout aussi lente, et il ne donne que très peu d'acide hypochloreux. Parallèlement, il constate qu'à une température déterminée, le jaune se décompose totalement, tandis que le rouge, quoique légèrement dissocié, se montre beaucoup plus résistant. Il en conclut que la forme jaune est amorphe, et la rouge cristallisée.

Gay-Lussac (²³), la même année, reprend ces expériences et établit que, dans les deux cas, seule la vitesse de réaction est variable d'une forme à l'autre. Le chlore gazeux donne exactement la même réaction, avec formation de chlorure mercurique et d'acide hypochloreux. La décomposition thermique, plus rapide pour l'oxyde jaune, débute et cesse à la même température pour les deux variétés. La cause de la plus grande réactivité de l'oxyde jaune réside, à son avis, dans l'état de division extrême de ce corps, qui ne saurait être atteinte par pulvérisation.

Le problème était évidemment difficile à résoudre à cette époque, et le grand mérite de Gay-Lussac est d'avoir clairement distingué

(*) Nous avons adopté, pour l'écriture des formules chimiques, les recommandations de la Commission de Nomenclature de l'Union Internationale de Chimie.

(⁵¹) J. PELOUZE, *C. R. Acad. Sci.*, 1843, **16**, 43.

(²³) GAY-LUSSAC, *C. R. Acad. Sci.*, 1843, **16**, 309.

qu'aucune différence qualitative essentielle, impliquant un polymorphisme, ne séparait les deux formes, et que les arguments tirés des vitesses de réaction ne pouvaient être d'aucun poids dans ce débat.

Ceci fut bien compris par les chimistes qui suivirent, et ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle, au moment où les méthodes de mesures physiques se développèrent, que le problème fut repris par les physico-chimistes. Ceux-ci cherchèrent à trouver une différence significative entre les constantes des deux variétés. Nous allons passer en revue successivement les différentes propriétés physiques étudiées, et nous verrons que tous les auteurs furent finalement amenés à confirmer la conclusion de Gay-Lussac.

Densités. — Schoch ⁽⁵⁷⁾ a fait des déterminations simultanées sur les deux variétés. Il utilisait de l'alcool éthylique qu'il faisait bouillir dans le vide avec la poudre. Il a trouvé à 27°5 :

Oxyde rouge pur commercial	11,08
Le même oxyde finement pulvérisé	11,11
Oxyde jaune pur commercial	11,08
Oxyde jaune préparé par l'auteur.	11,03

Il ressort de ce tableau que les deux variétés ont sensiblement la même densité. Nous pensons qu'il convient d'adopter la valeur 11,08 \pm 0,05 comme la plus probable, quel que soit le mode de préparation de l'oxyde.

Solubilités. — L'oxyde de mercure est légèrement soluble dans l'eau pure : 50 mg par litre à la température ambiante. Le polymorphisme devrait avoir pour conséquence des variations de solubilité d'une forme à l'autre. Si la solubilité dans l'eau est faible, si elle est, par conséquent, d'une étude délicate, l'oxyde se montre un peu plus soluble dans les solutions d'hydroxydes alcalins (peut-être par formation d'un mercurate labile).

Toutes les valeurs trouvées ont été transformées en molécules-grammes par litre de solution, afin de faciliter la comparaison des résultats.

Les premières mesures de solubilité dans l'eau sont faites par Bineau ⁽⁵⁾ en 1855, qui trouve des valeurs identiques pour l'oxyde jaune et l'oxyde rouge de $15 \cdot 10^{-5}$ à $23 \cdot 10^{-5}$ M/litre, concordant avec celles qui sont admises actuellement ($23 \cdot 10^{-5}$ M/litre).

Hulett, en 1901, fait, le premier, une étude soignée de ce phénomène ⁽²⁹⁾. Il détermine la solubilité de l'oxyde rouge en gros cristaux

⁽⁵⁷⁾ E. P. SCHOCH, *Amer. chem. J.*, 1903, **29**, 319.

⁽⁵⁾ A. BINEAU, *C. R. Acad. Sci.*, 1855, **41**, 509.

⁽²⁹⁾ G. A. HULETT, *Z. phys. Chem.*, 1901, **37**, 385.

dans de l'eau bien pure et trouve $23 \cdot 10^{-5}$ M par litre. En broyant finement les cristaux au mortier, il montre qu'une concentration trois fois plus grande peut être obtenue sans difficulté, à condition que la solution soit filtrée dans la minute qui suit la mise en contact avec la poudre, c'est-à-dire au moment où elle est en équilibre avec la partie fine, et donc la plus soluble, de la poudre.

L'année suivante, avec des oxydes de pureté vérifiée, Schick ⁽⁵⁶⁾ mesure les solubilités à 25° et à 100° de l'oxyde dans l'eau pure. Il trouve des valeurs voisines pour la forme rouge et la forme jaune aux deux températures.

Garett et Hirschler ⁽²¹⁾, en 1938, font de nouvelles mesures, à la fois dans l'eau pure et dans des solutions de soude. Ils trouvent que, dans tous les cas, la solubilité est un peu plus grande pour l'oxyde jaune. Pour l'eau pure, ils donnent :

$22,5 \cdot 10^{-5}$ M/litre pour la forme rouge ;
 $23,7 \cdot 10^{-5}$ M/litre pour la forme jaune.

Ces valeurs concordent bien avec celles des auteurs précédents, à partir de ces chiffres, ils calculent une différence d'énergie libre entre les deux variétés $\Delta F = 31$ calories, trop petite pour constituer une preuve du polymorphisme de l'oxyde, qui reste, à leur avis, une éventualité tout à fait possible.

Deux auteurs se sont attachés à étudier les équilibres du type :



où la quantité d'oxyde qui a réagi est considérée comme « soluble » dans la solution saline. Ostwald ⁽⁴⁷⁾, en 1895, mesure les quantités de soude formée à l'équilibre dans des réactions analogues à celle qui est citée ci-dessus, en employant l'iodure de potassium, le bromure de potassium et le thiosulfate de sodium. Pour un même sel, ces quantités sont égales à moins de 1 p. 100 près, que l'on dissolve de l'oxyde jaune ou de l'oxyde rouge. Comme la conclusion de ces expériences, à savoir l'identité des deux formes, était contestée, pour des raisons que nous verrons plus loin (mesures des f. é. m. d'éléments Hg/HgO/NaOH de Cohen), Ostwald ⁽⁴⁸⁾ recommence ses mesures en présence de bromure de potassium, en prenant la précaution de ne mettre en œuvre que les gros cristaux de l'oxyde rouge. La « solubilité » est alors inférieure de 7 p. 100 à celle de l'oxyde jaune. En pulvérisant, au contraire, l'oxyde rouge, il obtient des valeurs intermédiaires. Il met alors de

⁽⁵⁶⁾ K. SCHICK, *Z. phys. Chem.*, 1902, **42**, 155.

⁽²¹⁾ A. B. GARETT et A. E. HIRSCHLER, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 299.

⁽⁴⁷⁾ W. OSTWALD, *Z. phys. Chem.*, 1895, **18**, 159.

⁽⁴⁸⁾ W. OSTWALD, *Z. phys. Chem.*, 1900, **34**, 495.

gros cristaux d'oxyde rouge en contact avec la solution saline, ajoute des grenats, et agite continuellement le mélange. La quantité de soude formée augmente progressivement parce que l'oxyde est très finement pulvérisé, et finit même par dépasser nettement la limite de l'oxyde jaune. En outre, pour montrer qu'il ne s'agit pas d'un faux équilibre, il met la solution, saturée par contact avec de l'oxyde jaune et filtrée, en présence d'oxyde rouge en grosses particules. La proportion de soude régresse alors, presque jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre précédemment déterminée. Des expériences semblables, faites avec le thio-sulfate de sodium au lieu du bromure de potassium, conduisent aux mêmes résultats. Ostwald conclut donc que la différence de « solubilité » entre les deux formes n'est due qu'à une inégale grosseur des grains.

Schick ⁽⁵⁶⁾ confirme ce point de vue par quelques mesures de « solubilités » dans le chlorure de potassium et le chlorure de sodium 0,1 M.

En résumé, l'étude de la solubilité de HgO a permis de fixer avec assez d'exactitude la part qui revenait aux dimensions des particules, et le polymorphisme cristallin de ce corps semble déjà tout à fait improbable.

Tensions de dissociation. — L'oxyde de mercure se décompose si on le chauffe au-dessus de 300° . Schoch ⁽⁵⁷⁾, Centnerszwer et Krustinsons ⁽⁹⁾, Krustinsons ⁽³⁵⁾, trouvent des valeurs très différentes pour les deux variétés. L'équilibre n'était pas atteint dans toutes ces mesures. En effet, Taylor et Hulett ⁽⁶²⁾ remarquent que la décomposition de l'oxyde mercurique est catalysée par divers oxydes métalliques, en particulier par Fe_2O_3 . Avec ce catalyseur, ils mettent en œuvre simultanément plusieurs méthodes de mesures, et trouvent des résultats exactement identiques pour l'oxyde jaune et l'oxyde rouge.

Chaleurs de formations. — C'est par l'étude de la force électromotrice des éléments de pile $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{alcali}$ que les constantes thermodynamiques de l'oxyde (chaleur totale, énergie libre et entropie de formation) ont été déterminées avec le plus de précision. Nous ne citerons pas, naturellement, les mémoires, assez nombreux, qui sont relatifs à l'oxyde rouge, et visent à déterminer pour elles-mêmes les constantes thermodynamiques de ce corps.

En 1896, Varet ⁽⁶⁴⁾ mesure la chaleur de dissolution de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge dans l'acide cyanhydrique dilué, et trouve pour les deux corps des valeurs identiques à 50 petites calories près, c'est-à-dire

⁽⁵⁶⁾ SCHICK, *loc. cit.*, p. 1319.

⁽⁵⁷⁾ SCHOCH, *loc. cit.*, p. 1318.

⁽⁹⁾ M. CENTNERSZWER et J. KRUSTINSONS, *Z. phys. Chem.*, 1927, **130**, 187.

⁽³⁵⁾ J. KRUSTINSONS, *Z. phys. Chem.*, 1930, **150**, 310.

⁽⁶²⁾ G. B. TAYLOR et G. A. HULETT, *J. phys. Chem.*, 1913, **17**, 565.

⁽⁶⁴⁾ R. VARET, *Th. Doct. Sci. Paris*, 1896, 25.

tout à fait dans la limite de précision des expériences. Il prouve donc l'identité des deux formes, en ce qui concerne leur énergie totale.

Lorsque W. Ostwald apprend, en 1895, par une note préalable de Varet ⁽⁶³⁾, que les deux formes de l'oxyde mercurique ont la même énergie totale de formation, il demande à Thor Mark d'entreprendre aussitôt le montage d'éléments de pile Hg/HgO/KOH, afin de déterminer leur comportement. En effet, si les deux espèces sont isomères et non identiques, et si elles ont par hasard la même énergie totale de formation, il pense qu'elles ne sauraient, en tout cas, posséder la même énergie libre. Ces recherches ⁽⁴⁷⁾ montrent que deux éléments Hg/HgO rouge/lessive de potasse, et Hg/HgO jaune/lessive de potasse mis en opposition, présentent une différence de f. é. m. inférieure à 1 millivolt, limite de sensibilité de l'instrument de mesure. Ostwald conclut donc à l'identité des deux formes, résultat confirmé par l'étude des solubilités, que nous avons déjà examinée.

Quelques années plus tard, Cohen ⁽¹³⁾ reprend ces déterminations avec une méthode de mesure beaucoup plus sensible. Il trouve, en opposant deux éléments, une différence de potentiel parfaitement constante au bout d'un certain temps, égale à 0.685 mV, à 25°. Cette détermination permet de calculer une différence d'énergie libre de 31 calories entre les deux variétés. Pour parfaitement précises que soient les expériences de Cohen, la différence des f. é. m. est bien petite pour conclure, comme il le fait, à l'existence certaine de deux variétés distinctes. Ostwald ⁽⁴⁸⁾ montre alors que la différence trouvée par Cohen s'explique par la finesse des cristaux de l'oxyde jaune qui entraîne, comme nous l'avons vu, une augmentation de solubilité. Ce point de vue est appuyé par les faits : la différence de f. é. m. est dans le sens convenable, l'augmentation relative de solubilité qu'elle permet de calculer est de 5 p. 100, alors que des mesures faites avec d'autres échantillons donnent une variation relative de 7 p. 100 dans le même sens. On peut donc admettre sans restriction la validité du raisonnement d'Ostwald : la différence de solubilité suffit à expliquer la très faible variation de f. é. m. trouvée par Cohen.

Une étude détaillée de ces éléments fut entreprise par Allmand ⁽¹⁾ en 1910. Allmand ne fait sienne aucune des thèses précédentes et prépare avec beaucoup de soin des électrodes Hg/HgO/alcali, avec de la soude et de la potasse en solutions normales et décimales. Il essaie plus de dix échantillons d'oxyde, rouge et jaune, pulvérisés ou non, certains préparés par lui-même, d'autres pris dans le commerce et de différentes provenances. Il constitue, avec ces éléments et une électrode au calomel, une chaîne qui lui permet, moyennant des corrections de potentiel de jonction de calculer la f. é. m. de l'électrode Hg/HgO/

⁽⁶³⁾ R. VARET, *C. R. Acad. Sci.*, 1895, **120**, 622.

⁽⁴⁷⁾ ⁽⁴⁸⁾ OSTWALD, *loc. cit.*, p. 1319.

⁽¹³⁾ E. COHEN, *Z. phys. Chem.*, 1900, **34**, 69.

⁽¹⁾ A. J. ALLMAND, *Z. Elektrochem.*, 1910, **16**, 254.

alkali. Il constate d'abord que les valeurs des f. é. m. obtenues vont toutes en décroissant au cours du temps, pour atteindre une valeur stable au bout de plusieurs jours : cette valeur diffère de quelques millivolts (jusqu'à 5) d'un échantillon à l'autre, sans relation claire, d'ailleurs, avec la variété rouge ou jaune de l'oxyde ; la forme rouge donne seulement, en moyenne, un potentiel un peu plus bas. Par différentes expériences, il prouve que cette baisse du potentiel provient d'une diminution de solubilité de l'oxyde qui peut varier de 5 à 1 par suite du phénomène bien connu de solubilisation initiale des particules les plus fines, suivie d'un dépôt sur les plus grosses. L'observation au microscope des différents échantillons confirme, d'ailleurs, cette explication : ceux qui donnent le plus grand écart entre les valeurs de f. é. m. au début et en fin d'expérience sont bien ceux qui contiennent les grains les plus fins. Il donne à 18° :

0,115 V pour l'électrode Hg/HgO/NaOH N ;

0,112 V pour l'électrode Hg/HgO/KOH N ;

0,168 V pour l'électrode Hg/HgO/alkali 0,1 N.

Envisageant ensuite plus précisément la question de deux modifications de l'oxyde, Allmand agite de l'oxyde jaune avec de la soude à 10 p. 100, à froid pendant 50 jours. L'oxyde devient alors orangé et donne une f. é. m. aussi basse que les plus basses obtenues avec l'oxyde rouge. L'influence de la grosseur des grains ainsi éliminée, une pile symétrique est construite avec, d'un côté, un de ces échantillons d'oxyde jaune, et, de l'autre, de l'oxyde rouge. La différence de potentiel n'atteint pas 0,2 mV à 18°, comme d'ailleurs à 50°, et, à la grosseur des grains près, l'auteur conclut à l'identité des deux formes.

En tenant compte du degré de dissociation apparent de la soude et de la potasse, et de la différence de potentiel entre ces solutions et l'électrode normale à hydrogène, Allmand calcule que l'élément :

Hg/HgO/alkali N ou 0,1 N/H₂ a une f. é. m. de 0,927 V à 25°.
 ←
 (sens du courant dans l'élément)

en accord avec les valeurs de Brönsted ⁽⁸⁾, Luther et Pokorny ⁽⁴¹⁾, Chow ⁽¹²⁾, Miyamoto ⁽⁴⁴⁾, Fried ⁽²⁰⁾, Shibata ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾, Ishikawa et Kimura ⁽³⁰⁾.

⁽⁸⁾ J. N. BRÖNSTED, *Z. phys. Chem.*, 1908, **65**, 84.

⁽⁴¹⁾ R. LUTHER et F. POKORNY, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1908, **57**, 290.

⁽¹²⁾ M. CHOW, *J. amer. chem. Soc.*, 1920, **42**, 488.

⁽⁴⁴⁾ S. MIYAMOTO, *Sci. papers Inst. phys. Chem. Res. Tokyo*, 1922, **1**, 31.

⁽²⁰⁾ F. FRIED, *Z. phys. Chem.*, 1926, **123**, 406.

⁽⁶⁰⁾ F. L. E. SHIBATA et F. MURATA, *J. chem. Soc. Japan*, 1931, **52**, 393.

⁽⁶¹⁾ F. L. E. SHIBATA, Y. KOBAYASHI et S. FURUKAWA, *J. chem. Soc. Japan*, 1931, **52**, 404.

⁽³⁰⁾ F. ISHIKAWA et G. KIMURA, *The Sexagint*. Kyoto, 1927, 255 (The Sexagint being a collection of papers dedicated to Prof. Y. Osaka by his pupils in celebration of his sixtieth birthday).

Tous ces travaux ont donc bien établi l'identité, du point de vue de la thermodynamique, des deux formes de l'oxyde mercurique. Il reste seulement que les quelques auteurs qui ont trouvé une différence entre elles ont donné des valeurs dans le même sens et tout à fait du même ordre de grandeur. Pour la réaction :

Oxyde jaune \rightarrow Oxyde rouge

$\Delta U = -50$ calories (Varet, mesures thermochimiques) ;

$\Delta F = -31$ calories (Cohen, mesures des f. é. m.) ;

$\Delta F = -31$ calories (Garett et Hirschler, mesure des solubilités dans l'eau).

Il est raisonnable de penser que ces valeurs expriment l'ordre de grandeur de l'énergie superficielle de l'oxyde jaune préparé dans les conditions habituelles.

Susceptibilités magnétiques. — Mathur et Nevgi ⁽⁴²⁾ d'une part, A. Pacault et N. Pacault ⁽⁴⁹⁾ d'autre part, ont comparé les susceptibilités magnétiques de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge, et les ont trouvées parfaitement identiques pour les deux variétés. Ces mesures confirment donc les résultats des études thermodynamiques.

Propriétés cristallographiques. — Nous reviendrons plus loin, en détail, sur les propriétés cristallographiques de l'oxyde rouge, orthorhombique, qui fut étudié parallèlement à l'oxyde naturel, la montroydite. En ce qui concerne la variété jaune, aucune méthode microscopique ne peut naturellement accéder à l'étude des cristaux, extrêmement petits, dont ce corps est constitué. Il faut attendre le développement de la technique de diffraction des rayons X pour trouver des comparaisons utiles entre les deux variétés. Schoch ⁽⁵⁷⁾ avait bien essayé, en 1903, de faire mûrir le précipité d'oxyde jaune au contact des eaux mères, et avait décrit deux formes cristallines distinctes, l'une prismatique, l'autre tabulaire. Selon le mode de préparation de l'oxyde, et en particulier selon la durée de contact avec les eaux mères, telle des deux espèces serait en proportion dominante. Ses observations, minutieusement analysées et contrôlées par Allmand ⁽¹⁾, n'ont pas pu être répétées, et ses conclusions, sur l'existence d'une variété « prismatique » qui serait stable à température élevée, ont été battues en brèche par la série des mesures concordantes que nous venons de voir. Nous avons d'ailleurs repris nous-mêmes ses expériences, et une critique plus détaillée en sera faite au chapitre suivant.

⁽⁴²⁾ R. N. MATHUR et M. B. NEVGI, *Z. Physik*, 1936, **100**, 615.

⁽⁴⁹⁾ A. PACAULT et N. PACAULT, *C. R. Acad. Sci.*, 1944, **218**, 671.

⁽⁵⁷⁾ SCHOCH, *loc. cit.*, p. 1318.

⁽¹⁾ ALLMAND, *loc. cit.*, p. 1321.

En 1924, Levi ⁽³⁹⁾ compare les diagrammes de diffraction de Debye et Scherrer donnés par l'oxyde rouge et l'oxyde jaune. Bien qu'il utilise une technique assez grossière ⁽³³⁾, il reconnaît l'identité des deux diagrammes, à l'exception d'une différence globale sur la position des raies, qu'il attribue, à juste titre, à une imperfection technique. Cette expérience est reproduite en 1927 par Fricke, Gottfried et Skaliks ⁽¹³⁾ avec une technique bien plus fine ; elle conduit aux mêmes conclusions. Ces derniers auteurs s'entourent de beaucoup de précautions, en particulier ils prennent de l'oxyde jaune fraîchement précipité. Sur le cliché relatif à cette variété, ils observent un élargissement des raies qui leur permet de mesurer la dimension des cristallites : ils ont un diamètre moyen de 10^{-5} cm. En 1927, également, Zachariasen ⁽⁶⁷⁾ fait la même observation. Il prend en outre un cliché où l'oxyde jaune est porté à 100° (il est rouge foncé à cette température), et obtient exactement le même diagramme.

A partir de l'identité des diagrammes, Levi avait conclu à une identité en tous points de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge. Kolkmeijer ⁽³²⁾ réfute ces conclusions, et pense que la possibilité n'est pas exclue qu'une des deux préparations contienne un taux inférieur à 10 p. 100 d'une forme différente, car la pureté des échantillons utilisés n'avait pas été vérifiée. Levi reprend ses expériences en utilisant des cristaux d'oxyde rouge triés sous le microscope ⁽⁴⁰⁾, et réaffirme sa conclusion avec force. Kolkmeijer ⁽³³⁾ montre qu'il ne peut ainsi aboutir à des conclusions plus sûres, et ne se déclare pas convaincu. Il est, en effet, possible que les cristaux d'oxyde rouge, même triés à la pince, ne soient pas purs. Le seraient-ils et donneraient-ils un diagramme identique à l'oxyde jaune, que celui-ci pourrait très bien contenir 90 p. 100 de la variété rouge et 10 p. 100 d'une variété jaune. Les travaux de Cohen ⁽¹³⁾, en effet, ont mis en évidence une différence de potentiel bien définie entre les électrodes constituées avec les deux variétés. Le point de vue de Kolkmeijer est tout à fait juste, et nous aurons à y revenir. Levi ne répond point à ce dernier mémoire et la controverse en reste là.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont donc permis d'aller plus loin que les mesures des constantes physico-chimiques, en ce sens qu'il est maintenant établi que la plus grande partie de chacune des deux variétés est constituée de la même espèce cristalline. Les réserves

⁽³⁹⁾ G. R. LEVI, *Gazz. chim. Ital.*, 1924, **54**, 709.

⁽³³⁾ G. R. LEVI, *Ann. Chim. appl. (Italie)*, 1924, **14**, 265.

⁽¹³⁾ R. FRICKE, G. GOTTFRIED et W. SKALIKS, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1927, **166**, 244.

⁽⁶⁷⁾ W. H. ZACHARIASEN, *Z. phys. Chem.*, 1927, **128**, 421.

⁽³²⁾ N. H. KOLKMEIJER, *Verslag Akad. Wetensch. Amsterdam*, 1927, **36**, 1084.

⁽⁴⁰⁾ G. R. LEVI, *Gazz. chim. Ital.*, 1928, **58**, 417.

⁽³³⁾ N. H. KOLKMEIJER, *Z. phys. Chem.*, 1928, **138**, 311.

⁽¹³⁾ COHEN, *loc. cit.*, p. 1321.

de Kolkmeijer laissent à penser que le problème n'est pas encore complètement résolu, et qu'il peut exister quelques centièmes d'une autre variété cristallographique dans l'oxyde jaune. Les méthodes de préparation de Chalchat ⁽¹⁰⁾, que nous exposerons en détail dans le chapitre suivant, conduisent à des oxydes de couleurs beaucoup plus variées encore que le rouge orangé et le jaune vif. Cet auteur comprit que leur existence ne simplifiait pas la question mais ouvrait de nouvelles voies, puisqu'il est possible de préparer par précipitation des oxydes de couleur rouge foncé, qui semblent aussi éloignés en apparence de l'oxyde rouge que de l'oxyde jaune.

CHAPITRE II

Préparation de l'oxyde mercurique par voie humide.

Si l'oxyde jaune est le type habituel d'oxyde préparé en solution aqueuse, nous allons voir que l'on peut, en modifiant le milieu où il précipite, obtenir des produits complètement différents du point de vue microscopique et cristallographique. Après avoir défini les conditions où se forme cet oxyde jaune, nous examinerons quelques variantes qui ont conduit les auteurs à des cristaux seulement un peu plus gros. Les travaux de Chalchat, point de départ de notre étude, seront ensuite exposés, et enfin prendront place nos propres essais tendant à caractériser et à préparer à l'état pur une nouvelle variété cristalline.

Habituellement, on obtient l'oxyde mercurique préparé par précipitation en versant une solution de chlorure mercurique dans une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium. Le chlorure mercurique est choisi parmi les autres sels de mercure parce qu'il ne donne pas de sels basiques dans les conditions de l'expérience. C'est également pour éviter la formation de ces derniers que l'on verse la solution de chlorure mercurique dans la solution alcaline, qui est en léger excès par rapport aux proportions exactement calculées.

La Pharmacopée Française de 1884 ⁽⁵²⁾, qui recherche évidemment un produit pur, préparé dans des conditions facilement reproductibles, donne le mode opératoire suivant :

⁽¹⁰⁾ J. CHALCHAT, *Th. Doct. Pharm. Paris*, 1934, 71.

⁽⁵²⁾ *Pharmacopée Française*, Paris, édition de 1884, 247.

« Faire une solution de 100 g de chlorure mercurique dans 2 000 g d'eau distillée et la verser dans une solution de 60 g de potasse caustique dans 1 000 g d'eau » :



Il se forme immédiatement un précipité jaune clair qui est lavé à l'eau distillée froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de chlorures. La texture du précipité est telle que ces lavages se font aisément, soit par décantation, soit sur un entonnoir de Büchner, et ne laissent plus du tout de chlorures dans le précipité. Le produit ainsi obtenu, séché à l'air à la température ambiante, est d'une belle couleur jaune vif, légèrement orangée, et identique aux produits commerciaux purs ou très purs qui sont connus sous le nom d' « oxyde jaune ».

En dehors des travaux de Chalchat, des variantes de ce mode opératoire ont été proposées dans le but de modifier certaines propriétés du précipité. Debray signale, en 1882 ⁽¹⁴⁾, que la présence d'une forte quantité de chlorure de sodium empêche en partie la précipitation de l'oxyde de mercure, qui se forme alors plus lentement, et prend l'aspect cristallin. Schoch ⁽⁵⁷⁾, sans apparemment avoir eu connaissance de la remarque de Debray, constate, en 1903, que l'oxyde jaune laissé en contact pendant assez longtemps avec les eaux mères, prend une couleur plus foncée, qui est due à une augmentation de la grosseur des cristaux. Ce phénomène est favorisé par l'accroissement de la solubilité, donc par une forte concentration en chlorure de sodium dans le milieu. Il décrit une forme en petites tablettes carrées, qui constitue l'oxyde jaune préparé à froid, et, d'autre part, une variété prismatique qui est la forme normale de l'oxyde rouge. Les tablettes carrées chauffées au-dessus de 250°, ou mises en contact à 100° avec des solutions alcalines de chlorure de sodium, font place, dans une certaine mesure, à des cristaux prismatiques bien développés. Ces expériences le conduisent à admettre un polymorphisme de l'oxyde, qui est avant tout lié à la température à laquelle il a été porté, soit au moment de sa préparation, soit par la suite. Allmand, nous l'avons vu, n'a pas pu retrouver ces résultats. Nous avons nous-même répété les expériences de Schoch, et s'il est difficile de connaître la forme des cristaux d'oxyde jaune qui sont de dimensions inférieures à 0,1 μ — et que Schoch examinait au microscope avec un grossissement de 1 200 — il est par contre facile de voir que le même oxyde, après être resté en contact pendant 20 jours à 100° avec une solution concentrée de chlorure de potassium (45 g pour 100 ml d'eau), se présente en cristaux allongés prismatiques

⁽¹⁴⁾ H. DEBRAY, *C. R. Acad. Sci.*, 1882, **94**, 1222.

⁽⁵⁷⁾ SCHOCH, *loc. cit.*, p. 1318.

ayant tous sensiblement la même grandeur. Un diagramme de diffraction de rayons X de ces cristaux a montré qu'ils étaient constitués de variété orthorhombique pure. En résumé, Schoch met à profit la solubilité de l'oxyde dans les solutions de chlorures alcalins pour faire grandir les cristaux de l'oxyde jaune. La forme tabulaire des grains d'oxyde jaune n'est pas confirmée, et en tout cas elle ne saurait constituer une preuve suffisante de polymorphisme.

Dufau ⁽¹⁷⁾ effectue la précipitation à 100° par du carbonate de potassium, qui remplace la lessive de potasse. L'oxyde, de couleur orangée, se présente au microscope en petits cristaux de un à quelques microns de diamètre, le plus souvent agglomérés. Nous avons vérifié par la diffraction des rayons X qu'il était constitué de forme orthorhombique pure.

Des auteurs soviétiques, Korshunov ⁽³⁴⁾, Kuz'min et Kapustina ⁽³⁶⁾, ont décrit plus récemment un procédé industriel de préparation de l'oxyde mercurique par électrolyse d'une solution de soude à 6-7 p. 100 avec une anode de mercure. Cette technique ne peut conduire qu'à l'oxyde jaune orthorhombique habituel, comme l'oxydation du mercure par l'hypobromite de sodium, ou sa simple exposition à l'air humide.

Scholder et Staufenbiel ⁽⁴⁸⁾, enfin, en essayant de préparer l'hydroxyde $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ou son sel de sodium, font cristalliser de l'oxyde à partir de solutions bouillantes de soude (100 g de soude pour 100 ml d'eau), où l'on verse une solution concentrée de nitrate mercurique. Après filtration, l'oxyde, plus soluble à chaud qu'à froid, cristallise en aiguilles. Ces auteurs essaient ensuite d'augmenter la solubilité de l'oxyde en ajoutant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de sodium à la solution. Ils font varier la proportion de ces sels dans de grandes limites et n'obtiennent toujours que HgO en aiguilles, et les composés $2 \text{HgO} \cdot \text{NaBr}$ et $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$ que nous retrouverons par la suite. Nous avons repris leurs expériences et obtenu, à côté des deux composés cités, de l'oxyde mercurique en aiguilles dendritiques, orthorhombique.

Chalchat, à partir du mode opératoire du Codex cité ci-dessus, a cherché à obtenir de l'oxyde en grains plus gros, essentiellement par deux voies : il diminue la concentration des solutions employées sans modifier leurs proportions relatives, ou il ajoute dans le milieu, avant le mélange, une certaine quantité d'un halogénure alcalin dissous. Ces deux procédés reviennent au fond à diminuer la quantité d'oxyde qui doit précipiter. La sursaturation n'étant pas très élevée, l'oxyde ne précipite pas immédiatement, et il est donc obtenu lentement, en cristaux plus grands. La dilution des solutions agit dans ce sens de

(17) E. DUFAU, *J. Pharm. Chim.*, 1902, **16**, 439.

(34) I. A. KORSHUNOV, *J. chem. Ind. (Moscou)*, 1935, **12**, 284.

(36) L. L. KUZ'MIN et T. F. KAPUSTINA, *J. appl. Chem.*, 1946, **19**, 990.

(48) R. SCHOLDER et E. STAUFENBIEL, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1941, **247**, 259.

façon évidente. L'addition d'un halogénure alcalin, si l'on respecte les concentrations du Codex, diminue la quantité d'oxyde qui doit précipiter suivant la réaction :



en déplaçant l'équilibre de la droite vers la gauche (L'ion X^- désigne l'ion halogène Cl^- ou Br^-).

En outre, Chalchat avait précipité l'oxyde à des températures variées de 0° à 100° : plus la température est élevée, plus l'oxyde est soluble, et plus les cristaux obtenus sont grands. Mais cet effet est minime à côté de l'influence exercée par la dilution et les halogénures alcalins. Il avait noté de plus, au cours de son travail, que l'introduction d'alcool ou de glycérine dans le milieu ne changeait rien à l'aspect du précipité.

Nous avons à notre disposition les oxydes préparés par Chalchat dans ces conditions. La diversité de leurs couleurs est remarquable : du jaune au rouge pourpre en passant par l'orangé et le rouge grenat. Certains grains, plongés à quatre reprises dans des solutions saturées par rapport à l'oxyde et en cours de précipitation lente, présentaient en coupe quatre zones alternées de coloration plus claire vers le centre, et plus rouge vers la périphérie. Chalchat en concluait que « la couleur de l'oxyde formé n'est pas fonction seulement du diamètre total du grain, mais aussi en chaque point de la texture du magma cristallin, formé de petits cristaux étroitement juxtaposés ».

Ces faits laissaient penser que la précipitation ainsi ralentie de l'oxyde mercurique était assez complexe, et il apparut tout de suite, à l'examen des clichés de diffraction de Debye et Scherrer effectués sur les produits de Chalchat, que nous nous trouvions en présence de deux variétés cristallines. Ces deux espèces étaient plus ou moins mélangées et leurs proportions respectives dépendaient étroitement du mode opératoire utilisé pour préparer l'oxyde. Nous devions reconnaître plus tard que la nouvelle forme cristalline apparue était rhomboédrique ; nous la désignerons dès maintenant comme telle. Cette variété était mal cristallisée dans les échantillons examinés, et les raies de diffraction étaient un peu élargies, mais nous avons pu apprécier grossièrement sa proportion relative. Le tableau suivant a été établi d'après ces mesures ; il va sans dire que les pourcentages indiqués n'ont que la valeur d'un ordre de grandeur puisque cette méthode de dosage, par appréciation à l'œil de l'intensité des raies des diagrammes de poudre, est très peu précise.

Il ressort de ce tableau que la dilution ou la présence d'halogénures alcalins favorisent l'apparition d'une deuxième forme cristalline, comme le ferait, d'ailleurs, toute cause susceptible d'empêcher la précipitation

immédiate de l'oxyde. Cette variété rhomboédrique est produite en plus grande quantité lorsque le mode opératoire retarde davantage l'apparition du précipité. Elle peut même se former seule lorsque la concentration en bromure de potassium est suffisante.

Préparation de l'oxyde	Couleur	Forme orthorhombique	Forme rhomboédrique
Selon les indications du Codex.	Orangé	100 p. 100	0
Selon les proportions du Codex, mais solutions 50 fois plus diluées.	Rouge brique	40 p. 100	60 p. 100
Avec les solutions du Codex, saturées de NaCl.	Orangé	100 p. 100	0
Avec les solutions du Codex, saturées de NaCl et étendues à 3,5 volumes.	Rouge brique	60 p. 100	40 p. 100
Avec solutions du Codex, contenant 3 g pour 100 ml de KBr et à 100°.	Orangé vif	100 p. 100	0
Avec les solutions du Codex, contenant 17 g pour 100 ml de KBr.	Vermillon	20 p. 100	80 p. 100
Avec les solutions du Codex, contenant 22 g pour 100 ml de KBr.	Brun violet	0	100 p. 100

D'emblée, le problème expérimental qui se posait était double :

— obtenir cette variété bien cristallisée, afin d'identifier son système cristallin ;

— la préparer à l'état de pureté chimique, afin de prouver définitivement qu'elle est constituée uniquement d'oxyde mercurique.

En effet, les analyses de Chalchat n'avaient pas porté sur des oxydes préparés en présence de bromures, qui semblent les plus intéressants, et les essais de détermination du système cristallin, à l'aide des sept raies de diffraction visibles sur les clichés de ces échantillons, n'ont donné aucun résultat, si ce n'est que le minéral n'appartenait certainement pas au système cubique.

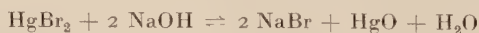
Le tableau précédent fait ressortir en outre une orientation de la couleur, de l'orangé vers le brun violet, lorsque croît la proportion d'oxyde rhomboédrique. Ce changement progressif aurait pu servir de guide, parallèlement aux diagrammes de diffraction, dans l'étude de la préparation. Mais nous avons constaté qu'il ne dépendait que de la dimension des cristaux, et que l'oxyde orthorhombique, si les cristaux

sont assez grands et épais, prend exactement la même teinte. L'oxyde rouge ne donne jamais cette apparence, parce que les cristaux sont presque tous plats. Le parallélisme qui s'observe dans les préparations de Chalchat tient à ce que, lorsque la précipitation est très lente, les cristaux formés sont relativement gros, et qu'alors, phénomène indépendant, la forme rhomboédrique apparaît. Nous avons d'ailleurs été trompé pendant un certain temps par cette apparence. Après avoir suivi, dans une série de préparations, la couleur des cristaux et le diagramme de rayons X qu'ils donnaient, nous avons cru pouvoir nous fier à leur seule couleur. Nous sommes arrivé, par des modifications successives, à obtenir des cristaux bien développés ; mais lorsque nous avons, enfin, vérifié leur diagramme de diffraction X, ils étaient constitués d'oxyde orthorhombique pur et parfaitement cristallisé. A ce stade — nous l'avons reconnu ensuite — en dehors de la forme extérieure des cristaux, les diagrammes de diffraction permettent seuls de discerner sans erreur les deux variétés.

I. Préparation de l'oxyde mercurique en présence de bromures et de cyanures. — Nous avons commencé par reprendre les préparations de Chalchat, en particulier celles qui utilisent le bromure de potassium, car ce sont celles qui fournissent de l'oxyde rhomboédrique pur.

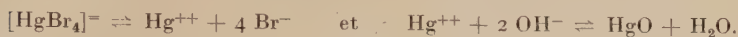
Le mode opératoire de Chalchat, dérivé de celui du Codex, est le suivant : dans la solution de potasse et la solution de chlorure mercurique, on dissout, à concentration égale dans les deux solutions, du bromure de sodium, plus soluble encore que le bromure de potassium. La concentration étant exprimée en grammes pour 100 ml de solution finale, avec des solutions contenant 23 p. 100 de NaBr, soit 18 p. 100 d'ion brome, on n'obtient plus de précipité, même en attendant plusieurs jours. Il se produit seulement un léger trouble, jaune verdâtre, qui est un commencement de précipitation du complexe $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaBr}$. Ce trouble est la cause apparente de la mauvaise cristallisation de l'oxyde.

Nous avons donc repris l'étude de cette méthode afin de la perfectionner. La réaction repose principalement sur l'équilibre :



car, en présence de 20 g p. 100 de NaBr, les ions chlore et potassium introduits par les réactifs du Codex sont en petite quantité. Néanmoins, nous avons, par la suite, remplacé la potasse par la soude en quantité équivalente, tout en conservant le chlorure mercurique, d'un accès plus facile que le bromure. En réalité, le bromure de sodium ajouté à la solution a un autre effet que de déplacer l'équilibre : il se combine

au bromure mercurique non dissocié pour donner l'ion mercuritétrabromure $[\text{HgBr}_4]^-$. La réaction ci-dessus s'écrit alors :



La précipitation de l'oxyde dépend donc de la stabilité du complexe $[\text{HgBr}_4]^-$. Pour celui-ci, Sherill⁽⁵⁹⁾ donne la même valeur que G. Charlot (II) :

$$K = \frac{[\text{Hg}^{++}] [\text{Br}^-]^4}{([\text{HgBr}_4]^-)} = 2,10^{-22}$$

Nous avons donc cherché à déplacer lentement l'équilibre en opérant de la façon suivante : les solutions précipitantes de la formule du Codex, contenant 23 p. 100 de NaBr, sont mélangées ; il apparaît un trouble floconneux jaune de $2 \text{HgO} \cdot \text{NaBr}$, et naturellement pas de précipité d'oxyde. Ce liquide est filtré, et on lui ajoute 1 goutte de lessive de soude, diluée dans 5 ml d'eau, de façon à ne pas amorcer de précipitation au voisinage de la goutte. Le tout est abandonné 24 heures à l'obscurité, parce que le composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaBr}$ s'altère vite à la lumière, en noircissant. Il ne se produit toujours pas de précipité d'oxyde, mais seulement un peu de $2 \text{HgO} \cdot \text{NaBr}$. Après une nouvelle journée de repos, on ajoute encore de la soude (0,25 ml de lessive dilué dans 5 ml d'eau distillée). Les additions de lessive de soude sont ainsi répétées, alternant avec 24 heures de repos, pour observer le début de la précipitation de l'oxyde. Après cinq jours, le précipité jaune, devenu assez abondant, est éliminé par filtration, et le processus est renouvelé. Le 11^e jour, des globules hémisphériques d'oxyde apparaissent, nombreux (une dizaine), au fond du vase, tandis que le précipité jaune a entièrement disparu. Ces globules bruns, tout à fait analogues à ceux obtenus par Chalchat, sont constitués d'oxyde rhomboédrique, mais toujours mal cristallisé. Cette expérience montre que nous avons, au 11^e jour, légèrement dépassé le seuil de la précipitation de l'oxyde, puisqu'il est apparu en quantité relativement importante, et il semble qu'il soit moins soluble que le composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaBr}$ puisque, dès que l'oxyde apparaît, le précipité floconneux jaune disparaît totalement. En outre, la quantité d'oxyde formé est beaucoup plus grande que celle du complexe disparu.

Cette expérience a été reprise en attendant plus longtemps entre chaque addition de soude (3 à 8 jours) pour ne pas dépasser le point de précipitation de l'oxyde, et en ajoutant, dès que le précipité jaune apparaît, un très petit germe d'oxyde rhomboédrique. Nous avons obtenu ainsi des sphérules qui grossirent progressivement en quatre

(59) M. S. SHERILL, *Z. phys. Chem.*, 1903, **43**, 705.

(11) G. CHARLOT, *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, Paris, Masson, 1942, 156.

jours, mais elles présentaient à l'intérieur une structure en aiguilles rayonnantes à partir du centre, et se sont révélées constituées de la forme orthorhombique pure, mal cristallisée.

La précipitation de l'oxyde mercurique, dans ces conditions, peut donc, en dépit de germes cristallins introduits dans le milieu, aboutir à la forme rhomboédrique ou à la forme orthorhombique, indifféremment.

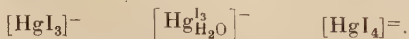
Nous avons essayé ensuite d'autres modes opératoires, par diffusion de la solution mercurielle dans la solution alcaline, ou en cherchant à modifier la structure du précipité $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaBr}$ par addition d'autres sels (phosphate disodique); nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats, ni pour la perfection de la cristallisation de l'oxyde, ni pour la constance de sa forme cristalline. L'oxyde est plus soluble à chaud qu'à froid dans les solutions de bromure (Bersch ⁽⁴⁾). En jouant sur cette différence de solubilité entre 100° et 25° nous n'avons pas obtenu de meilleurs cristaux.

Cet échec, dans la préparation de l'oxyde rhomboédrique en présence de bromures, nous semblait dû à deux effets principaux : d'une part, la présence du précipité de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaBr}$, qui passe par l'état colloïdal et empêche une cristallisation parfaite de l'oxyde, et, d'autre part, la rapidité encore trop grande de la précipitation de HgO . Nous avons alors cherché à résoudre la première difficulté et à ralentir la précipitation, en nous adressant à un complexe encore moins dissocié que l'ion $[\text{HgBr}_4]^-$: le cyanure mercurique.

Ce sel est si peu dissocié qu'il ne donne pas d'oxyde en présence de soude, même à 100° . Bien au contraire, il dissout facilement l'oxyde de mercure. Après avoir saturé la solution de cyanure de mercure avec de l'oxyde mercurique, nous l'avons mis en présence d'une forte concentration d'hydroxyde de sodium en tube scellé à l'autoclave à 120° . Nous n'avons obtenu que du mercure métallique provenant de l'oxydation du groupement cyanure par HgO , avec formation de carbonate d'ammonium et de mercure métallique. Cette oxydation se produit également, dans les mêmes conditions, en utilisant le cyanure pur sans le saturer d'oxyde mercurique.

Alors, nous avons eu recours à des complexes plus dissociés que le cyanure, mais moins que l'ion $[\text{HgBr}_4]^-$: les mercuri-iodures.

II. Préparation de l'oxyde mercurique à partir des solutions de mercuri-iodures alcalins. — Les solutions aqueuses où l'iodure mercurique est dissous grâce à la présence d'iodure de potassium, contiennent plusieurs anions où le mercure est dissimulé, en particulier :



(4) W. BERSCH, *Z. phys. Chem.*, 1891, **8**, 383.

De ces ions complexes, c'est l'ion mercure-tétraiodure $[\text{HgI}_4]^-$ qui est le plus stable, et qui domine dès que la solution n'est pas très concentrée. Par des mesures spectrophotométriques, Job ⁽³¹⁾ a montré que cet ion était, dans ces conditions, en proportion tellement plus importante que les autres, qu'on peut le prendre seul en considération. Dans la suite, nous négligerons les deux premiers, et nous désignerons sous le nom de mercuri-iodure de potassium le composé K_2HgI_4 .

Ce complexe est nettement moins dissocié que le composé bromé correspondant. Pour la constante :

$$K = \frac{[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^-]}$$

Sherill ⁽⁵⁹⁾ donne la valeur $5 \cdot 10^{-31}$ et G. Charlot ⁽¹¹⁾ : $6 \cdot 10^{-32}$.

Nous avons donc pris pour point de départ une solution moléculaire de mercuri-iodure de potassium contenant par conséquent une molécule de HgI_2 (454,5 g) et 2 molécules-grammes (332 g) de KI par litre.

Nous nous éloignons ici des techniques de précipitation de Chalchat : il avait bien essayé l'iodure de potassium pour ralentir la précipitation de l'oxyde, mais il utilisait les solutions du Codex et y ajoutait de 0,5 g à 2 g pour 100 ml d'iodure, ce qui donnait des solutions de composition très différente.

En mélangeant en proportions variables la solution de K_2HgI_4 M avec de la lessive de soude, nous obtenons seulement un précipité abondant du composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$, à la température ambiante comme à 100° . Mais à l'inverse de $2 \text{HgO} \cdot \text{NaBr}$, il est bien cristallisé en prismes jaune clair atteignant quelques millimètres. La solution de mercuri-iodure diluée au dixième nous donne de l'oxyde mercurique, à froid comme à 100° , mais il nous apparut que celui-ci se formait en trop grande quantité pour avoir le temps de cristalliser convenablement. Pour cette raison, nous ajoutons un excès d'iodure de potassium (0,25 M) à la solution moléculaire de complexe mercurique. La solution M/10 contient donc un excès d'iodure 0,025 M par rapport à la formule théorique du mercuri-iodure.

On obtient ainsi un précipité d'oxyde, après 18 heures à 100° , avec une concentration en soude sensiblement 2 N. En augmentant la quantité de lessive de soude, le précipité se produit aussitôt à froid, et, après 18 heures d'étuve à 100° , il est plus abondant. Nous avons, dans ce premier essai, fait varier la concentration de l'hydroxyde de sodium de 2 N à 7 N.

Ce précipité est constitué de deux variétés de cristaux d'aspects bien

⁽³¹⁾ P. JOB, *C. R. Acad. Sci.*, 1925, **180**, 1932.

⁽⁵⁹⁾ SHERILL, *loc. cit.*, p. 1331.

⁽¹¹⁾ CHARLOT, *loc. cit.*, p. 1331.

différents : de grandes aiguilles jaune orangé, d'oxyde orthorhombique habituel, pour une proportion de 30 p. 100 environ, et de petites sphérules rouge grenat ($50\ \mu$ de diamètre environ), d'oxyde rhomboédrique, pour le reste. Il est possible de séparer la forme rhomboédrique dont les granules passent seuls à travers une toile métallique à mailles fines. Le point intéressant est que cet oxyde se révèle assez bien cristallisé : les raies du diagramme de Debye et Scherrer sont beaucoup plus fines que celles de tous les oxydes préparés à partir de solutions contenant des bromures.

Le diagramme de diffraction de rayons X de ces cristaux a permis de déterminer avec assez de précision la position des douze premières raies, mais il ne fut pas possible d'en déduire le système cristallin à l'aide des abaques de Hull. Cela tient à la valeur élevée du rapport c/a de la maille hexagonale, égal à 2,43, et aux extinctions systématiques $000l$ pour $l \neq 3n$.

Force nous était donc de perfectionner cette méthode de préparation de l'oxyde rhomboédrique pour l'obtenir en cristaux uniques sur lesquels le système cristallin pût être identifié. Cette étude a été très longue, car, pour obtenir des cristaux uniques d'un corps qui ne peut se préparer que par précipitation dans des conditions assez étroites, le nombre des paramètres que l'on peut faire varier est petit. En outre, il n'existe pas de règles systématiques qui conduisent à ce résultat, et l'observation des dendrites plus ou moins compliquées qui se produisent habituellement, est le seul guide que l'on possède pour améliorer la cristallisation. Les difficultés étaient encore aggravées par le fait que précipitaient constamment dans la même solution, outre la forme rhomboédrique, l'oxyde orthorhombique et le composé $2\text{HgO} \cdot \text{NaI}$. Nous ne ferons que citer les principales étapes de ce travail, car l'énumération des variantes modifiées empiriquement de proche en proche deviendrait vite fastidieuse.

Préparation d'un cristal unique d'oxyde rhomboédrique. — Essais de précipitation par diffusion. — La solution mercurielle que nous avons utilisée était, comme précédemment, une solution 0,1 M de K_2HgI_4 contenant un léger excès de KI (0,025 M). La soude était de la lessive de soude pure pour analyses titrant 400 g d'hydroxyde de sodium par litre (ou 30 g pour 100 g de lessive).

Deux expériences préliminaires furent mises en route : l'une, en superposant dans un tube à essai 11 ml de lessive de soude et 5 ml de solution de mercuri-iodure, l'autre, en plaçant ces solutions dans deux béchers distincts, réunis par un pont de petit diamètre.

Au bout d'une semaine, le tube contenait des cristaux bien formés, tandis que dans le deuxième cas, trois mois après le commencement de la diffusion, aucun cristal n'était apparu. Ce second mode de diffusion, trop lent pour une expérimentation suivie, fut donc abandonné

au profit du premier. Les cristaux formés dans le tube à essai paraissent être de deux sortes : des lames fines, irrégulières, en arborescences, de couleur orangé, et des cristaux massifs rouge brique à brun, le plus souvent en amas compacts. Les premiers étaient composés d'oxyde orthorhombique seul, les seconds d'un mélange des formes rhomboédrique et orthorhombique. L'aspect de ces cristaux était assez engageant, et nous pensâmes d'abord à chercher la concentration de chaque réactif et la quantité à mettre en œuvre les plus favorables au développement de ces cristaux.

La concentration de la lessive de soude variant entre 50 g pour 100 g de soluté et 7 g pour 100 g, montre un optimum, toutes choses égales d'ailleurs, vers la concentration de 25 à 30 g pour 100 g, c'est-à-dire pour la concentration habituelle de la lessive. Pour les concentrations inférieures, aucun précipité n'apparaît ; avec les teneurs plus élevées le composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$ précipite seul, ou presque seul. Nous avons essayé de faire diffuser dans 11 ml de soude des volumes de mercuri-iodure 0,1 M compris entre 0,1 ml et 11 ml. Lorsque ce volume dépasse 6,5 ml, le complexe $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$ précipite seul, même si l'on attend très longtemps (71 jours) : du point de vue de l'aspect des cristaux, l'oxyde formé est beaucoup moins beau au-dessous de 4 ml de mercuri-iodure, et aucun précipité n'apparaît au-dessous de 0,5 ml. La dilution de la solution mercurielle ne donne pas non plus d'oxyde de plus bel aspect.

Nous avions remarqué pendant ces essais que les cristaux qui tombaient par gravité au fond des tubes ne demeuraient pas assez longtemps en contact avec l'eau mère, à l'endroit où ils étaient apparus, pour grandir suffisamment. Nous avons alors essayé de remplir le tube avec des billes de verre, et de déposer la solution dans l'espace laissé libre entre les billes, après avoir naturellement pris les précautions nécessaires pour qu'il n'y eût aucun mélange des solutions. Dans ces conditions, au bout de 4 jours on observe des cristaux en dendrites, à peu près semblables à ceux que l'on obtient sans introduire de billes de verre.

Cherchant alors à ralentir la précipitation pour obtenir des cristaux mieux faits, nous avons pensé remplacer la soude par du carbonate de sodium, ou introduire une plus grande quantité d'iodure de potassium dans la solution de mercuri-iodure. Ces modifications combinées ou non avec l'immobilisation de la solution par des billes de verre n'ont pas donné de meilleurs résultats.

La pureté des réactifs n'était pas en cause. En effet, nous avons purifié l'iodure mercurique par recristallisation dans l'alcool, fait recristalliser l'iodure de potassium, et préparé de la lessive de soude avec de la soude très pure en pastilles, en utilisant le procédé de Sörensen pour insolubiliser le carbonate de sodium. Avec ces réactifs, les cristaux n'étaient pas plus beaux qu'avec les réactifs bruts.

Le seul résultat positif de cette série d'échecs a été de montrer que

les concentrations et volumes de solutions les plus favorables à la formation de cristaux bien développés, étaient : 1 volume de K_2HgI_4 0,1 M contenant un excès de 0,025 M de KI ; 2 volumes de lessive de soude.

Nous avons observé aussi que la durée d'attente ne devait pas dépasser quelques jours — huit jours au plus — car sur les premiers cristaux se développent alors des dendrites.

En abandonnant la diffusion pour essayer des préparations par mélange des solutions, il fallait s'assurer que les proportions et concentrations resteraient, dans ce cas, les mieux adaptées. Il en est bien ainsi, et chaque fois que nous avons modifié ces données, les cristaux ont toujours été moins réguliers.

Essais de précipitation par mélange des solutions. — Le mélange immédiat des solutions aux proportions indiquées ci-dessus donne en quelques minutes un trouble jaune : c'est le commencement de précipitation de $2HgO \cdot NaI$; ensuite, au bout de un à quelques jours, à la température ambiante, on voit apparaître un précipité formé de ce composé, d'oxyde orthorhombique et d'oxyde rhomboédrique.

Notre premier objectif a été de ralentir la précipitation afin d'obtenir des cristaux assez gros. En modifiant l'excès d'iodure de potassium contenu dans la solution de mercuri-iodure, de zéro à 0,26 M, nous n'avons pas eu d'amélioration ; l'optimum pour la concentration en iodure de potassium paraît être situé entre 0,018 M et 0,035 M. De même, en conservant un excès de KI égal à 0,025 M par rapport à la formule K_2HgI_4 , l'addition de cyanure de potassium de 0,006 M à 0,03 M ne modifie pas la qualité des cristaux, et, au-dessus de 0,01 M, empêche toute précipitation.

L'aspect très dendritique des cristaux préparés dans ces conditions nous a montré qu'il était peut-être nécessaire d'accélérer un peu la précipitation, au lieu de la ralentir. En effet, une trop grande lenteur de la précipitation laisse place à une dissolution partielle des cristaux déjà formés, qui est due aux variations journalières de la température. Cette dissolution est suivie d'une recristallisation qui provoque la formation de dendrites. Nous avons déjà noté, au cours des essais de diffusion, qu'une attente dépassant 5 à 8 jours donnait toujours de mauvais résultats. Le mélange des solutions, aussitôt après sa préparation, se trouve dans un état instable, et la précipitation de l'oxyde le ramène à l'équilibre. Ce processus, qui demande plus de quinze jours pour être achevé à la température ambiante, paraît trop long. Pour diminuer sa durée, nous placerons souvent les mélanges dans une étuve à 37°, la précipitation est alors complète en moins de huit jours.

Il est à remarquer que le trouble qui annonce le premier précipité : $2 HgO \cdot NaI$, peu après le mélange des solutions, ne disparaît pas complè-

tement par la suite. Il nous a semblé qu'il était un des facteurs qui entravaient la croissance normale des cristaux d'oxyde. Après quelques essais infructueux de précipitation en solution alcoolique, nous avons eu recours à de fortes concentrations de sels neutres pour flocculer ce colloïde qui pourrait fort bien s'adsorber à la surface des cristaux et être une des causes de leur croissance en dendrites.

Le chlorure de sodium saturant la solution 0,1 M de mercuri-iodure ne peut convenir, car les ions Cl^- en forte concentration complexent les ions Hg^{++} et l'on n'obtient ainsi aucun précipité, ou seulement des cristaux de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$. Nous avons utilisé le sulfate de sodium, dissous à saturation dans la solution 0,1 M de mercuri-iodure. Nous avons eu, après 4 jours à 37° , de l'oxyde rhomboédrique dont les cristaux étaient un peu mieux faits, mais très petits. Il ne nous a pas semblé que l'amélioration fût assez nette pour chercher plus longtemps dans cette voie.

Des essais de modification du faciès des cristaux par addition de différents sels au milieu où s'effectue la précipitation n'ont pas donné de modification sensible de la forme ni de la dimension des cristaux. Le phosphate disodique, le carbonate de sodium, l'oxalate de sodium, le nitrate de sodium, le nitrate de plomb, le thiosulfate de sodium, le chlorate et le sulfate de sodium ont été essayés à des concentrations comprises entre 10^{-4} M et M.

Nous avons ensuite tenté d'obtenir des cristaux plus gros en employant un volume de solution beaucoup plus grand que ceux utilisés ci-dessus. Jusqu'alors, en effet, les volumes de solution mis en jeu à chaque essai variaient entre 15 et 50 ml. Nous avons fait une précipitation avec 7 litres de lessive de soude pure et 3,5 litres de mercuri-iodure de composition habituelle, en cherchant à vérifier l'influence favorisante du carbonate de sodium à la concentration de 5 g pour 100 ml. Il fallait chauffer pour dissoudre les 525 g de carbonate de sodium anhydre dans la lessive de soude. Nous n'avons pas eu le temps, ce jour-là, d'attendre que le liquide fût tout à fait refroidi, et en mélangeant la solution alcaline tiède avec le mercuri-iodure de potassium, nous avons obtenu en quelques minutes un précipité d'oxyde rhomboédrique bien cristallisé. Ce précipité microcristallin était presque complètement dépourvu de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$, et, pour la première fois, totalement privé d'oxyde orthorhombique. Cette poudre rouge grenat, assez fine, est constituée de sphérules de 20 à 30 μ , formées par l'accolement de très petits cristaux. Ils hérissent la surface des agglomérats et apparaissent à cet endroit d'une couleur orangé foncé tirant sur le brun.

La leçon à tirer de cette expérience, en vue de la préparation de cristaux uniques, est que les liquides tièdes donnent un précipité d'oxyde rhomboédrique dépourvu de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$. La température a une influence plus grande que nous ne l'avions cru jusqu'alors sur la formation des cristaux.

Nous avons donc étudié les modalités de la précipitation de l'oxyde

et du composé $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ en fonction de la température, et ceci en utilisant toujours les concentrations et les volumes de solutions indiqués au début de ce paragraphe. Les deux solutions mélangées à 0° et abandonnées à cette température donnent en quatre jours un précipité composé en majeure partie de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ et de quelques arborescences d'oxyde orthorhombique. En opérant de la même manière à 40° , 50° , 60° , 70° , 80° , 90° , nous obtenons immédiatement, ou en quelques minutes, de l'oxyde rhomboédrique, quelquefois mêlé de variété orthorhombique, en petits agglomérats cristallins ayant au microscope l'aspect de rosettes irrégulières ; c'est à 40° ou 50° que les petits cristaux paraissent le mieux développés. Entre 15° et 30° , nous avons une précipitation mixte de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ qui cristallise le premier, et des deux variétés d'oxyde qui apparaissent après un à deux jours. Il n'existe donc pas de température où l'oxyde précipite seul et assez lentement pour former de beaux cristaux.

Comme les solutions mélangées à la température ambiante (20°), puis mises à l'étuve à 37° , avaient donné de meilleurs cristaux, nous avons essayé de mélanger les solutions à 0° , de les laisser ensuite revenir lentement à la température ordinaire en 6 heures, puis de les porter à 37° pendant 4 jours. Nous avons obtenu d'emblée des cristaux uniques d'oxyde, de un à deux dixièmes de millimètre, qui étaient d'ailleurs des cristaux d'oxyde orthorhombique. Ces cristaux prismatiques, rouge foncé, sont accompagnés de dendrites compactes d'oxyde rhomboédrique, et de cristaux de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$. Si l'on sépare par filtration le précipité de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ qui est apparu à 0° , les cristaux d'oxyde sont tous associés en agglomérats. Si le mélange, après les réchauffements progressifs indiqués, est ensuite porté une journée à 60° , puis à 80° , on obtient un grossissement général des amas cristallins, mais leur complexité augmente sans aucun profit pour le but que nous poursuivons. En allant plus vite dans la variation de température entre 37° et 90° , la qualité des cristaux n'est pas améliorée, bien que la proportion de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ soit beaucoup plus petite.

Il est donc certain que la solubilité de l'oxyde, en présence d'iodure de potassium, diminue lorsque la température croît. Cet effet est donc en sens inverse de celui que manifestent les solutions de bromure de potassium. En réalité, d'après les mesures de Bersch ⁽⁴⁾, la solubilité de l'oxyde dans les solutions d'iodure présente un minimum vers 50° . Il donne les valeurs suivantes, exprimées en pourcentage d'une solution moléculaire de sel qui a réagi avec l'oxyde, à l'équilibre :

Température :	$10^\circ,2$	25°	50°	79°	$99^\circ,5$
Iodure de potassium. . .	86,4	76,0	55,4	58,8	61,0
Iodure de sodium . . .	86,5	76,1	55,5	59,0	61,1

(4) BERSCH, *loc. cit.*, p. 1332.

Les remarques sur la quantité d'oxyde formé, que nous avons faites ci-dessus, sont en accord avec ces déterminations, à ceci près que l'équilibre n'est pas établi au bout de 24 heures et que l'oxyde précipite encore à 60° ou 80°, alors qu'il devrait déjà se dissoudre. Les valeurs de Bersch sont naturellement relatives à l'oxyde orthorhombique. Il ne semble pas que la variété rhomboédrique ait un comportement bien différent.

Nous avons, avec le réchauffement lent des solutions de 0° à 37°, repris l'étude portant sur l'influence de la quantité de lessive de soude, de la concentration de l'iodure de potassium en excès dans le mercuri-iodure 0,1 M, de la présence de divers sels, comme nous l'avions fait au début de l'étude de la précipitation en mélange, sans obtenir aucune amélioration du faciès des cristaux. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les solutions pures contenant pour le mercuri-iodure 0,1 M un excès d'iodure de potassium de 0,025 M.

Nous avons donc réussi, dans ces conditions, à préparer des cristaux uniques de la variété orthorhombique, donnant des réflexions parfaites aux rayons X. En répétant cette expérience nous avons obtenu, sans rien changer aux conditions de température ou de concentration, des cristaux uniques d'oxyde rhomboédrique, qui se présentent sous la forme de petits hexagones plats, de 100 μ de diamètre environ et de 10 μ d'épaisseur. Le plan de l'hexagone est perpendiculaire à l'axe ternaire. Les facettes de ces cristaux ont une surface souvent irrégulière, surtout celles qui sont parallèles à l'axe ternaire. Ils se montrent également beaucoup moins parfaits, en général, à l'examen aux rayons X que ceux de la variété orthorhombique. Les réflexions s'accompagnent d'une traînée rectiligne diffuse qui prouve l'existence, à côté du cristal principal, d'autres cristaux d'orientation très voisine, de masse non négligeable.

Dans la technique de précipitation qui a servi à les préparer, le point essentiel est de mélanger les solutions entre 0° et 7°, puis de les réchauffer lentement, en utilisant simplement des récipients pleins d'eau et de glace, d'une contenance de plusieurs litres, où est plongé le vase qui renferme le mélange mercuri-iodure de potassium et lessive de soude. Que la température finale atteinte au bout de 24 heures soit de 25°, de 37°, ou que l'on attende encore une journée à la température ambiante avant de mettre le tout à l'étuve à 37°, on n'obtient pas de cristaux rhomboédriques plus parfaits, ni de plus grandes dimensions. Un volume total des solutions précipitantes égal à 45 ml est suffisant pour obtenir un résultat convenable, mais il est préférable d'opérer avec un volume de l'ordre du litre.

En conclusion, des cristaux uniques d'oxyde de mercure rhomboédrique et orthorhombique, ne peuvent être préparés à partir du mercuri-iodure de potassium que dans des limites assez étroites de concentra-

tion et de température. En utilisant des produits très purs et en travaillant dans des vases de verre, soigneusement lavés au mélange sulfo-chromique, il convient d'opérer de la façon suivante :

Mélanger à 0° 500 ml de lessive de soude (solution à 400 g de NaOH pour 1 000 ml de solution) et 250 ml de solution de mercuri-iodure de potassium K_2HgI_4 0,1 M renfermant un léger excès d'iodure de potassium (0,025 M). Le mélange contenu dans un flacon bien clos, ou une ampoule scellée, est placé dans un vase de volume important (3 litres environ) rempli d'eau et de glace. On laisse le tout se réchauffer lentement jusqu'à la température ambiante, puis on le met 24 heures à l'étuve entre 30° et 40°. Il se forme un précipité cristallin qui contient :

- de l'oxyde mercurique orthorhombique en cristaux présentant des facettes très nettes,

- de l'oxyde mercurique rhomboédrique en petits cristaux isolés,

- du composé $2 HgO \cdot NaI$ en cristaux parfaitement développés. On lave le précipité à l'eau, qui a pour inconvénient de décomposer partiellement $2 HgO \cdot NaI$ avec formation d'iodure mercurique, ou mieux à l'alcool à 70°, puis à l'alcool à 90°, puis à l'acétone. On trie à la loupe binoculaire, ou au microscope, les cristaux d'oxyde mercurique rhomboédrique qui se présentent sous la forme de petits hexagones plats, rouge orangé. Les cristaux d'oxyde orthorhombique sont en prismes courts, rouge grenat, transparents, terminés par des petites pyramides, et peuvent prendre l'allure bipyramidale avec réduction des faces du prisme.

Préparation d'oxyde rhomboédrique très pur. — Si la méthode précédemment décrite permet de préparer quelques cristaux d'oxyde rhomboédrique, elle est très incommode pour préparer cette variété en quantité assez importante. L'étude de l'influence de la température sur la précipitation de l'oxyde et du composé $2 HgO \cdot NaI$ nous a montré que la proportion de ce dernier diminuait lorsque le mélange est effectué à température supérieure à 40°.

Nous avons d'abord essayé d'opérer à l'ébullition en versant dans la solution habituelle de mercuri-iodure de potassium 0,1 M contenant un léger excès (0,025 M) d'iodure, un volume double de lessive de soude, peu à peu, sans interrompre l'ébullition. Nous avons ainsi obtenu de l'oxyde orthorhombique pur. En mettant un peu d'oxyde rhomboédrique en suspension dans la soude, la même expérience a donné un mélange des deux variétés contenant encore environ 20 p. 100 de forme orthorhombique. Il convenait donc d'opérer à une température plus basse, et nous avons constamment obtenu l'oxyde rhomboédrique seul en mélangeant les liquides préalablement portés à une température comprise entre 50° et 60°, sans introduire de germe cristallin. Nous opérons exactement de la façon suivante : la solution de mercuri-

iodure (300 ml) et la lessive de soude (600 ml) sont préalablement portées à 50°. Dans un bécher de 1 000 ml, placé dans un bain-marie réglé à 50°, les liquides sont mélangés. Un précipité rouge brique se forme rapidement, qui adhère en partie aux parois. On agite le liquide, et on le laisse au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'apparaisse plus de nouveau précipité sur les parois du vase, quand on les frotte avec un agitateur ; cela demande 10 à 20 minutes. Le produit est aussitôt lavé par décantation, recueilli sur un filtre en verre fritté, lavé à l'eau chaude pour éliminer tous les produits solubles (iodures et soude en excès), et séché à 40°. On obtient ainsi une poudre rouge brique, qui est de l'oxyde rhomboédrique très pur. Le rendement de ce mode opératoire varie naturellement beaucoup avec l'excès d'iodure contenu dans la solution du complexe mercuriel. Avec un excès de 0,025 M, on obtient 4,10 g d'oxyde. Si tout le mercure du mercuri-iodure était précipité sous forme d'oxyde, on obtiendrait 6,5 g de HgO. Le rendement est donc de 63 p. 100.

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent que cet oxyde est fort bien cristallisé. Au microscope, il est constitué de petits cristaux agglomérés en sphérules que nous avons déjà décrits. Souvent, il se présente aussi en petites massues anguleuses, isolées ou groupées en bouquets de quelques unités, qui se sont visiblement développées à partir du même germe. Ces dendrites portent quelquefois des ramifications secondaires. Ce précipité cristallin est presque totalement dépourvu d'halogènes, si l'on prend la précaution de filtrer dès que la précipitation de l'oxyde est terminée, de façon à éviter une formation ultérieure de 2 HgO.NaI.

III. Préparation du composé 2 HgO.NaI pur. — Nous avons vu dans quelles conditions Scholder et Staufienbiel ont préparé ce corps pour la première fois en 1941. Dans une solution bouillante d'hydroxyde de sodium à 50 p. 100 contenant 9 g pour 100 ml d'iodure de sodium, Scholder et Staufienbiel introduisent du nitrate mercurique dissous dans le minimum d'eau. En filtrant le liquide bouillant, ils obtiennent 2 HgO.NaI par refroidissement. Il n'est donc pas étonnant que nous retrouvions ce composé dans nos préparations d'oxyde.

Accessoirement, nous avons également déterminé les conditions où il pouvait être préparé à l'état de pureté, exempt d'oxyde, par un mode opératoire qui découle des précédents. Dans un ballon de 1 500 ml on mêle, à la température ordinaire, 100 ml de mercuri-iodure de potassium M contenant un léger excès de KI, et 300 ml de lessive de soude. Après 24 heures, on filtre la solution sur un filtre en verre poreux pour éliminer un premier précipité microcristallin. On ajoute alors 150 ml de lessive de soude au filtrat, et on porte à l'étuve à 37°. Au bout de trois jours on recueille le précipité de la même manière ; il est constitué

du complexe $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ pur. Ce corps est décomposé par l'eau, avec formation d'iodure mercurique, aussi le lave-t-on à l'alcool à 95° , à plusieurs reprises, puis à l'acétone. On le sèche à l'air, à l'abri de la lumière. Il se présente sous forme de belles aiguilles jaune clair, prismatiques, de section hexagonale. Le filtrat précédent peut fournir une nouvelle quantité de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$ pur, si on lui ajoute 500 ml de lessive de soude et si on l'abandonne encore deux jours à 37° .

*
* *

Nous avons donc préparé l'oxyde mercurique rhomboédrique, soit pur, microcristallisé, soit en cristaux de 0,1 mm de diamètre, à partir de solution de mercuri-iodure de potassium, en le précipitant par la soude dans des conditions bien définies. En étudiant les modalités de cette préparation, nous avons obtenu de très beaux cristaux d'oxyde orthorhombique, et trouvé un nouveau mode de préparation de $2 \text{ HgO} \cdot \text{NaI}$. Nous allons maintenant décrire quelques propriétés de l'oxyde rhomboédrique et chercher à préciser les caractères différentiels des deux variétés cristallines de l'oxyde mercurique.

CHAPITRE III

Propriétés de la forme rhomboédrique de l'oxyde mercurique.

Les précipités d'oxyde préparés par Chalechat, qui étaient le plus souvent des mélanges des deux formes cristallines, avaient toujours montré à l'analyse une pureté satisfaisante. Avant d'étudier quelques-unes des propriétés physiques de l'oxyde rhomboédrique, nous devions nous assurer que l'oxyde pulvérulent, préparé selon la technique décrite dans le chapitre précédent, était pur. D'une façon générale, l'oxyde rhomboédrique ne peut, en tout cas, renfermer de façon constante une impureté donnée, puisqu'on peut aussi bien l'obtenir par dilution des solutions du Codex, que par addition au milieu où il précipite de divers halogénures alcalins.

Analyse. — En vue de doser le mercure, nous avons mis 110,2 mg. d'oxyde dans un tube à essais de petit diamètre, préalablement taré. En chauffant le fond du tube sur un petit bec Bunsen, l'oxyde se décompose, et le mercure volatilisé se condense sur les parois, au-dessus de la partie chauffée. On recueille ainsi 101,8 mg de mercure métallique. Ce mode opératoire a été essayé parallèlement sur l'oxyde

orthorhombique commercial pur, provenant de la décomposition du nitrate. Il nous a donné les résultats suivants, exprimés en mercure pour 100 parties :

Oxyde orthorhombique	92,10
Oxyde rhomboédrique	92,37
Théorie pour HgO	92,61

D'autre part, un poids d'oxyde voisin de un gramme, exactement pesé, est dissous dans 5 ml d'une solution concentrée de bromure de sodium, et la soude formée est titrée à l'aide d'une solution normale d'acide sulfurique. Avec cette méthode nous trouvons, en oxyde HgO pour 100 parties :

Oxyde orthorhombique commercial pur	99,9
Oxyde rhomboédrique	99,5

A partir du procédé de préparation, on peut prévoir que les impuretés éventuellement présentes dans l'oxyde sont de la soude ou des iodures. Les dosages précédents montrent qu'il ne s'y trouve pas d'alcali libre. Nous avons recherché les iodures par une méthode dérivée du mode opératoire préconisé par Ferrey ⁽¹⁸⁾ pour la recherche des halogènes dans l'oxyde de mercure. Cette méthode est beaucoup plus sensible que la technique classique, qui consiste à extraire, par agitation avec de la soude, les halogénures éventuellement présents.

On dissout 500 mg d'oxyde dans 0,5 ml d'acide nitrique. On ajoute 2 ml d'eau distillée, puis 4 g de zinc pur en poudre, qui déplace l'ion Hg^{++} en solution. On chauffe un peu jusqu'à ce que la réaction devienne assez vive, et on attend que le dégagement gazeux soit arrêté. Après filtration, les halogènes sont recherchés par le nitrate d'argent en milieu nitrique. On peut ainsi caractériser 0,5 p. 1 000 d'iode dans l'oxyde de mercure. Effectuée sur de l'oxyde rhomboédrique préparé à partir de mercuri-iodure, cette méthode a mis en évidence des traces d'iode, qui correspondent à une proportion d'une partie pour mille environ.

Il est donc bien établi que l'oxyde rhomboédrique microcristallisé, préparé à 50° à partir de mercuri-iodure de potassium, et caractérisé par son diagramme de diffraction de rayons X, correspond à la formule HgO et présente une pureté satisfaisante.

Densité. — La densité de l'oxyde microcristallin a été mesurée par la méthode du flacon. A cause de sa valeur élevée, il est nécessaire d'opérer avec quelque précaution.

Le liquide auxiliaire utilisé est le tétrachlorure de carbone sec ($d_{40}^{20} = 1,612$). Le flacon contenant l'oxyde recouvert de liquide est placé dans une enceinte à une pression suffisamment basse pour que le

(18) G. J. W. FERREY, *Pharm. J.*, 1927, **118**, 767.

tétrachlorure de carbone entre en ébullition à la température ambiante : cette opération a pour but d'éliminer les bulles d'air adhérant aux grains de l'oxyde. Le flacon rempli de liquide est ensuite plongé dans un bain à 0°, jusqu'à ce que l'équilibre de température soit atteint ; le niveau du liquide est placé à 2 ou 3 mm au-dessus de l'eau glacée. Le col du flacon porte une graduation en centièmes de millilitre. En visant le ménisque avec un cathétomètre on peut, grâce à la finesse de la graduation, apprécier le millième de millilitre.

Dans ces conditions, en opérant sur 5 g d'oxyde environ, nous avons trouvé une masse spécifique à 0° de :

$$11,15 \pm 0,05.$$

Ce résultat est en bon accord avec la valeur déterminée par les rayons X : 11,21. Remarquons que la densité de la variété rhomboédrique est très proche de celle de l'oxyde orthorhombique : $11,08 \pm 0,05$.

Réactions d'équilibre avec les halogénures alcalins. — Nous avons déterminé le comportement de l'oxyde rhomboédrique, comparativement à celui de l'oxyde rouge, dans les réactions du type :



Une solution 0,1 M d'halogénure est mise en contact avec un excès d'oxyde ; le tout est placé dans un thermostat où les variations de température ne dépassent pas un dixième de degré. Le flacon est fréquemment agité, et la soude formée dans la réaction est titrée dans le liquide filtré, par une solution d'acide chlorhydrique 0,05 N. On attend que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire que deux dosages pratiqués à 48 heures d'intervalle donnent des résultats identiques. Comme on constate dans ces conditions que l'équilibre n'est pas tout à fait réalisé, on pratique une série de mesures à des températures croissantes, puis une nouvelle série où les températures diminuent progressivement. La moyenne des résultats, à condition qu'ils soient très voisins, est prise comme point d'équilibre pour une température donnée.

Le tableau suivant résume nos observations ; les chiffres indiquent le pourcentage de la solution d'halogénure qui est entrée en réaction. Pour l'iode de sodium, il se forme naturellement de l'iodure de mercure dont une partie se dissout à l'état de mercuri-iodure ; une fraction précipite et reste mélangée à l'oxyde solide. On observe également quelques très petits cristaux de $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$.

Dans les solutions de chlorure et de bromure de sodium, on voit que la « solubilité » augmente régulièrement avec la température. Pour l'iode, le phénomène est plus compliqué : les chiffres montrent un

maximum entre 25° et 50°. Dans tous les cas la variété rhomboédrique est toujours plus soluble que la forme orthorhombique. Si nous rapprochons ces résultats de ceux de Bersch (p. 1338), relatifs à la forme orthorhombique seule et à des solutions d'iodure 10 fois plus concentrées, il apparaît que les phénomènes sont toujours plus compliqués avec les iodures, puisque Bersch constate un minimum vers 50°. Cette particularité peut être attribuée, vraisemblablement, à la formation du composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$, qui est abondante dans ces conditions en solution

Solution 0,1 M d'halogénure	Chlorure de sodium		Bromure de sodium		Iodure de sodium	
	Orthor.	Rhomb.	Orthor.	Rhomb.	Orthor.	Rhomb.
25°	0,6	1,0	4,1	4,4	77,6	78,3
35°	0,9	1,5	4,1	4,7	84,5	86,5
50°	1,3	1,8	4,2	5,5	75,1	82,9
70°	1,8	2,7	4,7	6,2	60,5	68,5

moléculaire, et presque nulle en solution décimoléculaire. Outre le rôle que peut jouer ce corps dans l'équilibre entre la solution et les phases solides, sa précipitation abaisse la concentration en iodure dans le liquide.

Les conditions de ces expériences (solutions 0,1 M en équilibre avec l'oxyde) sont différentes de celles où nous nous sommes placé pour la préparation de l'oxyde rhomboédrique. Néanmoins nous constatons que les comportements des deux variétés en présence de solutions de chlorure ou de bromure sont si voisins qu'on ne peut espérer préparer l'une à l'exclusion de l'autre par cette voie. Avec les iodures les différences sont plus grandes, et il est logique que nous soyons arrivés à préparer la variété rhomboédrique à partir du mercuri-iodure. Une difficulté demeure cependant : elle est plus soluble que la forme orthorhombique. Il est fort possible qu'il n'en soit pas de même dans les eaux mères où nous l'avons fait cristalliser. L'expérience est difficile à faire, car le composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$ se forme toujours dans ces conditions. En outre, d'autres considérations interviennent, car nous ne nous plaçons jamais très près de l'équilibre ; la précipitation peut être plus rapide pour l'oxyde rhomboédrique, bien que la solubilité soit la plus grande. En tout cas, la différence minime entre les deux explique bien les difficultés que nous avons rencontrées dans la préparation de l'oxyde rhomboédrique.

Transformation de l'oxyde rhomboédrique en variété orthorhombique. — L'oxyde rhomboédrique microcristallin a été chauffé dans un tube, à la flamme d'un microbunsen, pendant quelques minutes, au-dessous de son point de décomposition. Nous avons été frappé par la couleur du produit après refroidissement : de rouge brique il était devenu orangé. Les diagrammes de rayons X ont immédiatement montré qu'il s'agissait d'une transformation en variété orthorhombique.

Nous avons tout d'abord vérifié que cette transformation s'effectuait sans variation de poids. En opérant à 280°, la perte de poids ne dépasse pas 0,5 p. 100 ; il est donc certain, comme les diagrammes de diffraction le montrent parfaitement, qu'il y a une simple transformation d'une variété cristalline dans l'autre.

Avec une installation rudimentaire, les premiers essais ont montré que cette transformation se produisait dans les conditions suivantes :

Variété rhomboédrique soumise à un chauffage de	Transformation en oxyde orthorhombique
48 heures à 330°-360°	Complète
19 » à 250°-270°	Complète
45 » à 215°-245°	Complète
24 » à 200°-215°	Nulle
23 » à 165°-170°	Nulle
24 » à 100°-105°	Nulle

Les conditions dans lesquelles nous avons observé cette transformation prouvent qu'elle est irréversible. Nous avons alors recherché s'il y avait un point de transformation bien défini, ou si, comme il est habituel dans le cas de non-réversibilité de la transformation, la vitesse de celle-ci augmentait avec la température.

Nous avons utilisé un four électrique à régulation. Le chauffage du four est commandé par 3 couples thermo-électriques montés en série et placés autour d'un bloc métallique central. Il est possible de maintenir ainsi la température constante au centre du bloc, où est placé l'oxyde, à moins d'un degré près pendant plus d'une semaine. Les petits écarts supérieurs à 0°1 ne proviennent d'ailleurs ni du manque de sensibilité de l'organe régulateur, ni de l'inertie thermique du four, mais des petites déformations mécaniques du système régulateur, provoquées par les oscillations nycthémerales de la température de la pièce.

La température de l'échantillon est mesurée, par la méthode d'opposition, avec un couple thermoélectrique dont la soudure chaude plonge dans l'oxyde traité et la soudure froide dans un thermostat, réglé à 0°01 près.

Le tableau suivant indique la durée et la température du chauffage auquel ont été soumis des échantillons d'oxyde rhomboédrique, de pureté chimique et cristallographique vérifiée.

Variété rhomboédrique soumise à un chauffage de	Transformation en variété orthorhombique
24 heures à $250^{\circ}6 \pm 0^{\circ}4$	Complète
24 " à $229^{\circ}1 \pm 0^{\circ}2$	Partielle, 40 p. 100 environ
25 " à $227^{\circ}0 \pm 0^{\circ}5$	Partielle, 40 p. 100 environ
47 " à $199^{\circ}3 \pm 0^{\circ}3$	Nulle
97 " à $199^{\circ}3 \pm 0^{\circ}3$	Très partielle, 5 p. 100 environ
240 " à $199^{\circ}3 \pm 0^{\circ}3$	Très partielle, 10 p. 100 environ

Il apparaît donc que le point de transformation n'est pas exactement défini. Un chauffage très prolongé (10 jours) à 200° ne fait apparaître qu'une petite proportion de variété orthorhombique. Il faudrait attendre très longtemps (plusieurs mois vraisemblablement) pour achever la transformation à cette température. Au-dessus de 200° , la vitesse de transformation augmente rapidement avec la température.

Cette transformation explique enfin les variations de couleur avec la température, observées par M. Guillot sur des produits préparés par précipitation lente. Elles étaient très anormales. L'oxyde rouge, orthorhombique, devient de plus en plus foncé lorsqu'on le chauffe, comme l'avait remarqué Gay-Lussac dès 1812 ⁽²²⁾. Il écrit notamment :

« Sa couleur est orangée, mais moins brillante que celle de la mine rouge. A la température de 100° , il a pris beaucoup de rouge, et s'est rapproché de la couleur du cinabre commun ; à une chaleur plus forte, il est devenu d'un beau rouge de cinabre ; enfin à une chaleur plus forte encore, et d'environ 300° , il a passé au violet en prenant du bleu ».

Cette succession de teintes se produit dans l'ordre inverse au cours du refroidissement ; elle est la conséquence du déplacement vers le rouge de la bande d'absorption de l'oxyde. L'oxyde jaune possède naturellement la même propriété.

M. Guillot avait chauffé de l'oxyde rhomboédrique et constaté que la variation de couleur était différente de celle de l'oxyde rouge ordinaire, qu'elle ne se reproduisait pas fidèlement au cours du refroidissement, et qu'un deuxième chauffage du même échantillon ne donnait pas des teintes exactement identiques. Ces phénomènes s'expliquent facilement par la transformation de la variété rhomboédrique en oxyde orthorhombique au cours du premier chauffage. L'oxyde, de couleur rouge grenat, a pris une teinte plus claire après ce traitement, et il se comporte ensuite comme l'oxyde orthorhombique.

(22) GAY-LUSSAC, *Ann. Chim.*, 1812, **83**, 171.

L'oxyde orthorhombique est donc la forme stable au-dessus de 200° . On pourrait penser que la variété rhomboédrique est la seule qui soit stable au-dessous de cette température. En effet on l'obtient par précipitation à la température ambiante, lorsqu'on ralentit le processus de celle-ci ; on favorise ainsi l'apparition de la forme stable en se rapprochant des conditions de la réversibilité, au sens thermodynamique du mot. La forme orthorhombique, qui serait instable, tend à apparaître la première, selon la règle d'Ostwald, et on l'observe seule dans tous les modes opératoires où la précipitation est immédiate.

Mais dans les réactions avec les halogénures alcalins, nous avons trouvé que la variété rhomboédrique réagit à un taux plus élevé que la forme orthorhombique. Cette dernière a par conséquent un potentiel chimique plus bas et serait la forme stable à ces températures (25° à 70°). Il reste donc possible que le domaine de stabilité de l'oxyde rhomboédrique soit situé entre 70° et 200° , ou que l'oxyde mercurique soit un cas de monotropie. L'oxyde rhomboédrique qui ne serait réellement stable à aucune température apparaîtrait à la température ambiante à partir de solutions sursaturées. Cette forme devrait donc se transformer en oxyde orthorhombique à toute température, mais la vitesse de cette transformation ne deviendrait appréciable qu'à partir de 200° .

En conclusion, les propriétés de l'oxyde rhomboédrique sont très voisines de celles de la variété orthorhombique. Ces deux formes possèdent des couleurs analogues et des densités presque identiques. L'étude de l'équilibre de l'oxyde avec les solutions décimolales d'halogénures alcalins entre 25° et 70° montre que l'oxyde rhomboédrique réagit à un taux un peu plus élevé. Enfin cette variété se transforme spontanément en forme orthorhombique à partir de 200° ; cette transformation est irréversible. Il n'est pas possible, avec ces résultats seuls, de connaître au-dessous de 200° les domaines de stabilité des deux variétés.

Cette ressemblance étendue explique les difficultés rencontrées dans la préparation de la forme rhomboédrique, et suggère que les énergies de liaison inter-atomiques dans le cristal doivent être presque identiques pour les deux variétés.

CHAPITRE IV

Préparation de l'oxyde mercurique par voie sèche.

Tandis que les échantillons d'oxyde préparé par précipitation peuvent présenter des aspects extrêmement variés, il semble que la décomposition du nitrate mercurique entre 300° et 400° fournisse toujours un bel oxyde orangé vif, en paillettes cristallines brillantes. Nous avons

examiné quelques points particuliers relatifs aux produits ainsi obtenus, et essayé, sans succès d'ailleurs, de préparer de l'oxyde rhomboédrique par action directe de l'oxygène sur le mercure.

Classiquement, pour décomposer le nitrate mercurique, on chauffe ce sel dans un matras ouvert, sans autre précaution que de ne pas dépasser 400°, car l'oxyde commence à se décomposer au-dessus de cette température. Que l'on opère dans un courant d'air ou dans le vide, le nitrate mercurique commence à se décomposer vers 290°-300°, et il est donc impossible de préparer ainsi de l'oxyde rhomboédrique, qui n'est pas stable à cette température.

L'oxyde rouge provenant de la décomposition du nitrate, évidemment orthorhombique, nous a donné des diagrammes de diffraction X différant de ceux de l'oxyde jaune par l'intensité relative de certaines raies, sans que leur position fût altérée. Nous avons longtemps pensé qu'il y avait là une petite différence qui avait échappé aux auteurs qui étudièrent l'oxyde de mercure, à la suite de Levi. En effet, tous ces auteurs utilisaient des bâtonnets riches en oxyde, et l'intensité des raies aux petits angles est ainsi nettement affaiblie, ce qui rend quelque peu imprécise l'observation de leurs intensités relatives.

Nous calculons pour l'oxyde de mercure un coefficient massique d'absorption pour la raie $K\alpha$ du cuivre égal à 204. Pour donner à un bâtonnet cylindrique de 0,4 mm de diamètre une transparence convenable (Guinier ⁽²⁷⁾), il faut diluer l'oxyde à 1 p. 100 en volume, soit à 10 p. 100 en poids, dans le baume du Canada, ou le plexiglass, qui nous servaient habituellement. Les diagrammes obtenus avec des bâtonnets de cette composition montrent, aux angles inférieurs à 30°, des raies de diffraction nettement plus intenses, relativement.

Nous remarquons ainsi, avec l'oxyde rouge, un affaiblissement des raies hkl d'autant plus marqué que l'indice l est plus grand.

Soupçonnant quelque artefact, nous avons trouvé l'explication de cette dissemblance relative aux gros cristaux en faisant un diagramme de Debye et Scherrer dans une chambre de diffraction à cristal tournant, et non, comme d'habitude, dans une chambre qui ne laissât voir que la partie équatoriale des raies. Ce cliché montrait que les raies affaiblies au voisinage de la section droite du cylindre contenant le faisceau incident, étaient renforcées à une certaine distance de ce plan. Nous avons donc affaire à une préparation cristalline *orientée*, les cristaux ayant leur rangée $[001]$ parallèle à l'axe du bâtonnet. Celui-ci fut alors ramolli avec de l'acétone, puis façonné en plaquette. Un nouveau cliché, pris en faisant osciller cette plaquette, montra des raies d'intensité identique à celles de l'oxyde jaune, et ne présentant plus aucune zone de renforcement.

Les cristaux d'oxyde mercurique orthorhombique, en effet, possèdent un plan de clivage parfait 010. Ils ont très souvent la forme de plaquettes,

(27) A. GUINIER, *Radiocristallographie*, Paris, Dunod, 1945, p. 101.

aplaties parallèlement au clivage, qui portent des cannelures très visibles, parallèles à $[001]$. Lorsqu'on pulvérise des cristaux assez grands, on obtient, s'ils sont épais, tout d'abord des lamelles parallèles à 010 , puis, dans tous les cas, celles-ci se brisent assez facilement en aiguilles allongées parallèlement à $[001]$. Après qu'on a mêlé la poudre à une solution acétonique de plexiglas, le bâtonnet est façonné en faisant rouler la masse entre deux lames de verre. Cette opération oriente naturellement les aiguilles parallèlement à l'axe du bâtonnet, et le diagramme a l'aspect d'un diagramme de fibre d'axe $[001]$. Les cristaux d'oxyde jaune, de dimensions inférieures à $0,1 \mu$, sont sensiblement isodiamétriques, et les bâtonnets confectionnés selon la même technique ne présentent pas d'orientation. Ces phénomènes ont été ensuite facilement suivis au microscope polarisant : les lamelles provenant du clivage de l'oxyde orthorhombique ont en effet leurs lignes neutres orientées parallèlement à $[001]$ et $[100]$.

Nous concluons donc de ces observations qu'il n'y a pas de différence entre les divers oxydes préparés à différentes températures, par décomposition du nitrate, si ce n'est qu'à basse température les cristaux sont nettement plus petits.

En dehors de la décomposition du nitrate, nous avons préparé l'oxyde orthorhombique par oxydation du mercure à l'air, en le chauffant vers 400° sous un réfrigérant à reflux. Cet oxyde, constitué de lamelles orangées, est parfaitement identique, au microscope, à l'oxyde rouge et donne exactement le même diagramme de diffraction.

Nous disposions d'un autre mode de préparation : transformer au-dessus de 200° la variété rhomboédrique en oxyde orthorhombique. Le produit de cette transformation, microcristallisé, est identique aux oxydes produits à sec par les autres procédés ; en particulier sa couleur est la même que celle de l'oxyde préparé à partir du nitrate à 300° dans le vide, qui est composé, comme lui, de cristaux très petits.

Enfin, nous avons cherché à préparer l'oxyde rhomboédrique par voie sèche. On ne peut y parvenir qu'en oxydant le mercure au-dessous de 200° , point où commence la transformation en variété orthorhombique. Comme le mercure ne s'oxyde que très lentement dans ces conditions, nous avons opéré dans l'oxygène sous pression.

Dans un petit autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 11 ml, nous introduisons quelques grammes de mercure, puis de l'oxygène sous pression. L'autoclave est ensuite placé dans un four électrique, et agité de temps en temps. La pression de l'oxygène est mesurée à froid avec un manomètre, qui est ensuite isolé de l'autoclave. La pression à chaud est calculée d'après les coefficients donnés par Amagat ⁽²⁾. Nous avons chauffé le mercure en présence d'oxygène dans les conditions précisées dans le tableau suivant.

(²) E.-H. AMAGAT, *Ann. Chim. Phys.*, 1893, **29**, 68.

Dans tous les cas, nous n'avons recueilli après refroidissement qu'un peu de poudre noire, composée d'oxyde orthorhombique et de mercure. L'oxydation est donc très lente et ne conduit pas à l'oxyde rhomboédrique. Des essais semblables ont été faits en présence d'eau (une goutte, ou 1 ml) et n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Durée du chauffage en heures	Température	Pression à froid hpz	Pression à la température maximum hpz
5	105°	82	114
4	140	132	208
22	138	125	194
27	195	125	226
25	205	130	242

L'oxydation du mercure à la pression atmosphérique ou dans l'oxygène sous 100 à 200 hectopièzes conduit donc toujours à l'oxyde orthorhombique.

CHAPITRE V

Identité de la forme jaune et de la forme rouge de l'oxyde orthorhombique.

Sans nous attacher tout d'abord aux différences de couleur que présente l'oxyde orthorhombique selon son mode de préparation, nous allons envisager le problème de l'identité de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge ; cette question prend un nouvel intérêt, parce que l'on sait maintenant que l'« impureté » que peut contenir l'oxyde jaune chimiquement pur, est justement l'oxyde rhomboédrique. Il nous faudra également examiner les dimensions de la maille dans l'un et l'autre cas avec une technique plus précise que celles qui ont été utilisées jusqu'alors. Enfin, nous essaierons d'établir les relations que présentent entre elles les couleurs des différents échantillons.

Recherche de la variété rhomboédrique dans l'oxyde jaune. — La poudre jaune orangé précipitée à froid est-elle de l'oxyde orthorhombique pur ? Les études antérieures que nous avons rappelées au

début de ce travail font penser qu'il en est certainement bien ainsi ; en effet, toutes les mesures qui ont été effectuées sur l'oxyde rouge orthorhombique pur et parallèlement sur l'oxyde jaune, ont été concordantes, généralement à une petite différence près, due à l'extrême finesse de la poudre de l'oxyde jaune. Si nous examinons avec soin les preuves apportées par ces travaux, nous arrivons à la conclusion que ce sont les diagrammes de Debye et Scherrer qui ont confirmé, de façon éclatante, les idées d'Ostwald, et finalement emporté l'adhésion de tous les auteurs à la thèse de l'identité. Or, Kolkmeijer⁽³²⁾ avait fait observer que cette méthode était peu sensible : il peut exister dans l'oxyde jaune un dixième d'oxyde d'une forme cristalline différente de la forme orthorhombique, qui ne serait pas décelé dans les conditions habituelles. Les autres constantes physiques (densités, susceptibilités magnétiques, solubilités, etc.), ou ne présentent pas une sensibilité beaucoup plus grande, ou n'apportent pas de renseignements suffisamment sûrs, si la deuxième variété cristalline a des constantes voisines, puisqu'elle se trouve en petite proportion.

Comme nous savons maintenant qu'une variété rhomboédrique existe, qui se prépare par précipitation lente à la température ambiante, l'oxyde jaune, dont les conditions de précipitation ne diffèrent pas beaucoup, pourrait fort bien en contenir quelques centièmes. L'oxyde rouge provenant de la décomposition du nitrate mercurique vers 350° en est naturellement dépourvu, puisque la variété rhomboédrique n'est pas stable au-dessus de 200°.

Le procédé le plus sûr pour retrouver une petite proportion d'oxyde rhomboédrique est toutefois, sans aucun doute, celui des diagrammes de poudre, à condition qu'on utilise un rayonnement strictement monochromatique. Cette méthode présente sur les autres techniques que l'on pourrait imaginer, l'avantage de n'être en aucune façon sensible à la dimension des grains. Nous avons donc recherché l'oxyde rhomboédrique dans l'oxyde jaune préparé dans des conditions bien déterminées. Il fallait préciser ces dernières, et nous avons pris pour base le mode opératoire de la Pharmacopée qui donne un produit de qualité très constante.

L'oxyde jaune est donc préparé d'après le mode opératoire du Codex de 1884, que nous avons donné page 1326, en versant la solution mercurielle dans la solution de soude.

Dans le volume final de trois litres, 100 g de chlorure mercurique, soit 0,37 mole, ont réagi. Nous dirons conventionnellement que l'oxyde ainsi préparé a été précipité en solution 0,123 M ; nous prenons ainsi pour référence la molarité du sel de mercure. Nous avons, en outre, préparé des oxydes en respectant les proportions des solutions ci-dessus mentionnées, mais en modifiant seulement leur concentration. En

(32) KOLKMEIJER, *loc. cit.*, p. 1324.

effet, nous avons vu que des solutions très diluées (50 fois plus que celles du Codex) fournissent un oxyde contenant plus de la moitié de forme rhomboédrique. Nous avons ainsi préparé cinq oxydes avec des solutions de concentrations :

1,23 M 0,123 M 0,025 M 0,012 M 0,006 M

dans des conditions aussi rigoureuses que possible, avec des produits purs, et, en particulier, à l'abri de la lumière du jour. Les produits ont été séchés 24 heures à 37°, puis à 100°.

L'oxyde mercurique est d'une couleur orangée d'autant plus foncée que les solutions initiales sont plus diluées, comme l'avait déjà remarqué Chalchat. L'oxyde préparé avec des solutions 1,23 M est jaune pâle ; avec des solutions 0,006 M il est d'une belle couleur orangée.

Des bâtonnets très concentrés en oxyde, parfaitement cylindriques, ont été préparés, et les diagrammes de poudre ont été faits avec un rayonnement strictement monochromatique (raies $K\alpha$ du cuivre). La raie la plus intense de l'oxyde rhomboédrique, la raie 00.3, se trouve située entre deux des trois raies les plus intenses de l'oxyde orthorhombique (110, 012, 020) pour lesquelles l'angle de Bragg est compris entre 15° et 17°. Avec le rayonnement produit par le monochromateur à cristal courbé nous diminuons beaucoup le voile général du cliché, sans toutefois l'éliminer complètement, et il est ensuite facile de faire un bon enregistrement microphotométrique.

Avec cette technique, sur des mélanges connus de variété orthorhombique et rhomboédrique, nous repérons et mesurons facilement 2 p. 100 de la deuxième variété dans la première. Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les cinq oxydes.

Concentration molaire des solutions	Couleur de l'oxyde	Variété rhomboédrique proportion trouvée
1,23	Jaune pâle	0
0,123	Jaune vif	0
0,025	Jaune-orangé	0
0,012	Jaune-orangé	3 p. 100
0,006	Rouge-orangé	15 p. 100

Il apparaît donc que dans les conditions où l'oxyde est préparé habituellement avec des solutions 0,123 M, il contient moins de 2 p. 100 de la forme rhomboédrique, ce qui est indiqué par le chiffre zéro dans le tableau. Comme des solutions diluées cinq fois n'en produisent pas encore à ce taux, il est probable que l'oxyde jaune n'en contient pas du tout. On peut donc conclure que l'oxyde jaune est constitué d'oxyde

orthorhombique pur si les conditions de sa préparation sont exactement définies. Si l'on s'écarte un peu du mode opératoire fixé par le Codex, on peut obtenir un produit contenant de la forme rhomboédrique en proportion non négligeable.

Comparaison des mailles de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge. — L'identité des mailles dans les deux formes de l'oxyde orthorhombique repose sur les mesures de Levi ⁽³⁹⁾, confirmées par Fricke, Gottfried et Skaliks ⁽¹⁹⁾, et par Zachariasen ⁽⁶⁷⁾. Levi utilisait une technique assez grossière qui ne permettait pas de mesure précise de la position des raies ; Fricke et Gottfried n'indiquent pas la manière dont ils faisaient leurs mesures. Zachariasen, sans donner de précision sur la méthode de comparaison des deux diagrammes, cite néanmoins les raies 224 et 302 qui correspondent à un angle de Bragg de 62° environ avec la raie $K\alpha$ du fer ($\lambda = 1,934$ kX). Il reste donc, en étudiant la position des raies pour des angles compris entre 45° et 90° , à prouver qu'il n'y a pas de différence dans les paramètres entre l'oxyde rouge pulvérisé et l'oxyde jaune.

Le doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ du cuivre ($\lambda_1 = 1,537$ kX, $\lambda_2 = 1,541$ kX) a une longueur d'onde convenable pour que soient observées des réflexions d'indices assez élevés, à des angles supérieurs à 45° . Avec un bâtonnet de faible diamètre (0,3 mm), on sépare le doublet du cuivre pour les réflexions se produisant à des angles de Bragg supérieurs à 50° . On peut ainsi repérer la position des raies avec une bonne précision. Nous avons utilisé les raies suivantes, qui se détachent, par leur intensité, du voile causé par le spectre continu de l'anticathode, et aussi des raies plus faibles déjà nombreuses dans cette région.

Indice des raies	Angle de Bragg pour $\lambda = 1,5374$
060	$56^\circ 55'$
252	$58^\circ 55'$
260	$70^\circ 58'$
350	$73^\circ 25'$
064	$73^\circ 32'$

Dans la chambre de diffraction, cylindrique, nous avons naturellement placé le film dans la position inverse de la position habituelle afin d'enregistrer les raies en retour au centre du diagramme. Les

⁽³⁹⁾ LEVI, *loc. cit.*, p. 1324.

⁽¹⁹⁾ FRICKE et coll., *loc. cit.*, p. 1324.

⁽⁶⁷⁾ ZACHARIASEN, *loc. cit.*, p. 1324.

mesures de distance sont ainsi peu affectées par les variations de longueur éventuelles du film.

La conclusion de ces expériences est nette : il n'y a aucune différence mesurable dans les dimensions de la maille de l'oxyde orthorhombique, qu'il soit préparé par décomposition du nitrate à diverses températures, par précipitation, ou par transformation de la forme rhomboédrique. La montroydite, de plus, est exactement semblable, de ce point de vue, aux échantillons examinés.

Relations de couleur entre l'oxyde jaune et l'oxyde rouge. — Toutes les méthodes physiques utilisées, tant par les auteurs que par nous-même, pour mettre en évidence une différence entre l'oxyde rouge et l'oxyde jaune, conduisent ainsi à des résultats qui s'expliquent toujours par une identité parfaite des deux oxydes, à l'exception de la grosseur des cristaux.

Le preuve expérimentale de la validité de ces conclusions peut donc être apportée en préparant un oxyde identique au jaune par pulvérisation du rouge. C'est bien ce que vérifie l'expérience, à l'exception d'une seule valeur : la couleur de la poudre. En effet, la pulvérisation de l'oxyde rouge donne toujours une poudre ocre d'une couleur très différente de l'oxyde jaune. Ce point particulier, signalé pour la première fois par Gay-Lussac ⁽²²⁾, mérite d'être approfondi, car il peut faire douter de la valeur des conclusions rapportées ci-dessus.

Si nous considérons divers échantillons d'oxyde mercurique orthorhombique, nous constatons que la couleur se rapproche d'autant plus du rouge que les grains sont plus gros. A l'état de poudre microcristalline, il est jaune-orangé clair ; sous forme de cristaux plus gros, il est orangé vif (oxyde rouge provenant du nitrate) ; si les cristaux deviennent encore plus réguliers, il est rouge grenat (cristaux préparés à partir de mercuri-iodure de potassium).

M. Guillot ⁽²⁶⁾ explique ce phénomène par la superposition de deux effets : en premier lieu, plus les grains sont petits, plus l'importance relative de la lumière blanche *réfléchi*e par rapport à la lumière *transmise* après absorption est grande, dans ce qu'il est convenu d'appeler la lumière *diffusée* par la poudre. Cela revient à dire que plus la poudre est fine, plus le libre parcours de la lumière à l'intérieur de la masse colorée, entre deux parois susceptibles de réfléchir, est petit. D'où il résulte que si le diamètre moyen des grains tend vers zéro, la composition de la lumière diffusée tend vers celle de la lumière blanche incidente. Plus il augmente au contraire, plus la poudre apparaît colorée (ou sombre). Ceci explique parfaitement que la pulvérisation du sulfate de cuivre hydraté (bleu franc), par exemple, fournisse une poudre de

⁽²²⁾ GAY-LUSSAC, *loc. cit.*, p. 1347.

⁽²⁶⁾ M. GUILLOT, *J. Chim. Phys.*, 1934, **31**, 412.

plus en plus claire, qui atteint le bleu très pâle : la couleur devient de plus en plus lavée de blanc au cours du broyage. Pour l'oxyde mercurique, cette explication rend compte d'une partie seulement du phénomène, et M. Guillot montre qu'un deuxième processus intervient, par le simple jeu de la loi exponentielle qui régit l'absorption de la lumière par les corps colorés, pour chaque longueur d'onde. L'enrichissement en rouge de la teinte tient alors à un élargissement dissymétrique apparent de la bande d'absorption dans le visible, par rapport à la position de son maximum qui est fixe. L'absorption est faible dans le rouge, moyenne dans l'orangé, forte dans le jaune, et très grande dans le vert. Les poudres fines, où l'absorption est petite, paraîtront jaunes. La couleur virera à l'orangé pour des grains plus gros, car le vert ne sera plus du tout réfléchi. En augmentant encore la dimension des cristaux, la poudre deviendra naturellement plus rouge et plus foncée.

Cette théorie rend compte des phénomènes observés quand on examine les divers oxydes à l'œil nu ou au microscope. La pulvérisation d'un échantillon en gros cristaux devrait donc donner une poudre qui évoluerait selon la même échelle de teintes au cours de l'opération. L'expérience montre qu'une pulvérisation légère, de quelques minutes, au mortier d'agate, d'un oxyde orangé vif fournit une poudre d'aspect jaune ocre. Cette couleur ne se retrouve pour aucun échantillon d'oxyde ; les cristaux broyés paraissent jaune clair au microscope, comme pour tous les échantillons d'oxyde rouge.

A priori, cette couleur ocre de l'oxyde broyé peut être rapportée à deux causes :

1^o L'oxyde jaune est constitué de très petits grains isodiamétriques. Le broyage de l'oxyde rouge produisant, comme nous l'avons vu, outre quelques fragments submicroscopiques sensiblement isodiamétriques, surtout des aiguilles allongées parallèlement à [001], la couleur de ces petites aiguilles peut différer de celle des grains de l'oxyde jaune. Le pléochroïsme du cristal, ou un pouvoir réflecteur nettement différent sur les faces des aiguilles, serait à l'origine de cette dissemblance de teinte entre les deux poudres.

2^o Au cours de la pulvérisation, l'oxyde est très partiellement décomposé : du mercure métallique est libéré, et ce métal finement divisé est responsable de la couleur ocre de la poudre. On observe, en effet, que l'oxyde jaune exposé à la lumière se décompose et prend en surface une teinte analogue, quoique un peu différente. La couleur jaune de la poudre, mêlée de noir devient en effet jaune sale, avec un reflet verdâtre ; la teinte ocre de l'oxyde broyé contient plutôt plus de brun que le jaune initial. Mais il ne s'agit là que de nuances, et l'on peut dire, en première approximation, que la couleur devient plus foncée dans les deux cas.

La première hypothèse est, certes, difficile à vérifier si l'on ne dispose pas de grands cristaux d'oxyde orthorhombique, qui puissent être manipulés commodément. Mais une influence prépondérante de cet

effet peut, toutefois, être mise hors de cause par une expérience très simple : en broyant de l'oxyde jaune au mortier d'agate, il devient également ocre, parfaitement semblable à la poudre d'oxyde rouge.

On pourrait imaginer, dans le cas de l'oxyde jaune, que ce virage de la couleur est provoqué par la dissociation des cristallites en aiguilles extrêmement petites, qui présenteraient les mêmes caractéristiques optiques. Mais la rapidité avec laquelle l'oxyde prend une teinte jaune sale (il suffit de quelques minutes de broyage au mortier d'agate) ne permet pas de penser qu'il y ait, dans ces conditions, une fraction suffisante de grains dissociés pour faire varier la couleur de la poudre.

Si nous supposons maintenant que le changement de teinte provient d'une décomposition partielle de l'oxyde pendant la pulvérisation, il doit être possible de mettre en évidence le mercure libéré.

Après avoir essayé différentes techniques de dosage du mercure dans l'oxyde, nous nous sommes arrêté à la suivante : 500 mg d'oxyde sont dissous dans 20 ml de solution saturée de bromure de sodium. Après centrifugation, on passe en milieu acide et on ajoute un excès mesuré d'iode (2 ml de solution centinormale). L'iode réagit avec le mercure métallique, puis l'excès est titré avec une solution 0,01 N de thiosulfate de sodium. Dans ces conditions, il est facile de mesurer 0,01 ml d'hyposulfite, qui correspond à 10 μg de mercure métallique.

Avec cette technique, on peut donc apprécier 10 μg de mercure dans 500 mg d'oxyde, soit une concentration de $2 \cdot 10^{-5}$. Des essais comparatifs, faits d'une part sur l'oxyde rouge pur, d'autre part sur l'oxyde rouge broyé pendant 15 minutes qui a pris une couleur ocre caractéristique, n'ont pas mis en évidence de mercure métallique à ce taux. L'oxyde exposé à la lumière, très partiellement décomposé, dont la teinte est à peine modifiée, montre une teneur en mercure de 200 μg pour 500 mg, c'est-à-dire de $4 \cdot 10^{-4}$. La formation de mercure métallique par la pulvérisation ne saurait donc être tenue pour responsable de la couleur ocre de la poudre d'oxyde rouge.

Puisque les deux hypothèses envisagées ne se vérifient pas, nous avons étudié de plus près ce que devient l'oxyde jaune quand on le broie au mortier. Une trituration de quelques minutes ne détruit guère les grains de l'oxyde, mais les agglomère en amas qui ont de quelques dizaines à quelques centaines de microns de diamètre. Ces conglomerats ont une surface lisse et paraissent ocre quand on les observe au microscope sur fond noir. Ils diffèrent des agglomérats qui se forment spontanément dans l'oxyde jaune par l'aspect de leur surface qui est sensiblement lisse, tandis que dans l'oxyde non trituré ces agglomérats sont hérissés de petits grains qui y adhèrent plus ou moins. Il est vraisemblable que la réflexion de la lumière se fait dans des conditions différentes sur ces amas compacts, et sur les petits grains plus ou moins lâchement assemblés de l'oxyde jaune.

Triturons 100 mg d'oxyde jaune dans un mortier d'agate pendant quelques minutes. La poudre devient d'abord ocre, puis, si l'on continue

encore, franchement brune. Cette poudre, mise en suspension dans l'eau, est placée entre lame et lamelle. En introduisant quelques grosses bulles d'air dans la préparation, puis en faisant glisser la lamelle d'un mouvement alternatif, on voit ces bulles d'air prendre la teinte jaune vif de l'oxyde initial, qui tranche sur la couleur brune de l'ensemble de la préparation. Au microscope, sur fond noir, on discerne des amas ocre foncé caractéristiques dans la partie de la poudre mouillée par l'eau. A l'interface air-eau des bulles d'air, se sont rassemblés des petits grains isolés d'oxyde jaune, qui sont répartis régulièrement sur la surface, comme des particules de talc projetées à la surface de l'eau.

En partant d'oxyde rouge, il faut une trituration plus longue pour obtenir une poudre de couleur ocre, puis il faut broyer cette poudre pendant longtemps pour atteindre la couleur brune. En effet, il faut d'abord pulvériser les cristaux pour ensuite agglomérer leur poudre en amas compacts de grains fins. Si l'on répète l'expérience de la préparation où l'on introduit des bulles d'air, on obtient exactement le même résultat.

La couleur ocre de l'oxyde rouge broyé est donc une apparence qui ne correspond pas à une modification quelconque de l'oxyde, mais seulement à une structure un peu différente de la poudre. Quoi qu'il en soit, l'identité des couleurs prises par l'oxyde rouge et l'oxyde jaune quand on les broie, est un fait expérimental qui suffit à écarter l'idée qu'ils pourraient présenter une différence de comportement dans ces conditions.

En conclusion, l'identité des deux formes rouge et jaune de l'oxyde orthorhombique peut être affirmée sans réserve, si l'oxyde jaune est préparé dans des conditions qui ne s'écartent pas trop de celles que nous avons définies ci-dessus. La couleur ocre que prend l'oxyde rouge quand on le broie est due à la formation de conglomerats de très petits grains. Le réflexion de la lumière sur ces agglomerats donne une teinte différente de celle des cristaux d'oxyde rouge ou de celle des grains d'oxyde jaune. D'ailleurs l'oxyde jaune trituré au mortier prend la même teinte et présente exactement le même phénomène.

CHAPITRE VI

Etude cristallographique des deux variétés d'oxyde mercurique

Nous avons signalé, dans le premier chapitre, les résultats obtenus par les auteurs qui ont essayé de distinguer l'oxyde rouge de l'oxyde jaune par la diffraction des rayons X. Avant eux, c'est-à-dire avant 1924,

plusieurs cristallographes avaient déjà décrit les cristaux de l'oxyde rouge et de l'oxyde naturel. Les premiers d'entre eux n'ont apporté, d'ailleurs, que des résultats partiellement exacts, et il n'est peut-être pas sans intérêt, dans une revue d'ensemble, de revenir sur leurs travaux, afin de voir la manière dont leurs mesures se relient à la description actuelle de ce minéral. Nous exposerons ensuite nos résultats concernant l'oxyde orthorhombique, et aussi la variété rhomboédrique. Étant donné la très petite taille des cristaux dont nous disposions, nous avons eu recours, de façon constante et presque exclusive, aux diagrammes de diffraction de rayons X des cristaux uniques.

I. — Oxyde orthorhombique.

Historique de l'étude des formes cristallines. — Les deux premiers auteurs qui ont étudié l'oxyde mercurique, Nordenskiöld ⁽⁴⁶⁾ en 1861 et Des Cloizeaux ⁽¹⁵⁾ en 1870, ont pris de l'oxyde rouge en cristaux aussi bien développés que possible. Nordenskiöld conclut à une symétrie orthorhombique, avec un rapport axial :

$$b/a/2c : 0,652/1/1,89$$

qui est erroné, parce qu'il avait fait deux séries de mesures sur deux cristaux différents qu'il n'avait pas orientés de la même façon. Les valeurs qu'il a obtenues s'expliquent en fonction des paramètres de Moses de la façon suivante :

$$\begin{array}{ll} \text{Moses : } a/b = 0,638/1, & \text{Nordenskiöld : } b/a = 0,652/1 \\ \text{Moses : } a/c = 1/1,87, & \text{Nordenskiöld : } a/2c = 1/1,89. \end{array}$$

Des Cloizeaux avait fait des mesures très précises d'angle entre facettes (écart inférieur à 5' avec les meilleurs mesures), mais il déduisit la symétrie monoclinique d'un trop petit nombre de mesures (5 facettes).

L'oxyde naturel fut découvert au début du xxe siècle dans le gisement de Terlingua, au Texas. Ce minéral fut appelé montroydite, en l'honneur de M. Montroyd Sharpe, un des propriétaires de ces mines. Il est décrit pour la première fois par Moses, en 1904, qui conclut à la symétrie orthorhombique ⁽⁴⁵⁾ et donne le rapport exact des paramètres de la maille :

$$a/b/c : 0,638/1/1,193.$$

⁽⁴⁶⁾ A. E. NORDENSKIÖLD, *Ann. Phys. Chem.*, 1861, **114**, 612.

⁽¹⁵⁾ DES CLOIZEAUX, *Ann. Chim. Phys.*, 1870, **20**, 201.

⁽⁴⁵⁾ A. J. MOSES, *Z. Kryst.*, 1904, **39**, 3.

Ce travail est repris, avec une très grande abondance de détails de toute sorte, par Hillebrand et Schaller en 1910 ⁽²⁸⁾. Ils concluent comme Moses à la symétrie orthorhombique et donnent un rapport de paramètres extrêmement voisin :

$$a/b/c = 0,6375/1/1,1977.$$

La forme des cristaux naturels ne se prête pas à la détermination de l'emplacement exact des axes optiques. Ceux-ci sont en effet situés dans le plan 100, la bissectrice de l'angle aigu étant parallèle à [001] (fig. 1). Il n'est pas possible, à cause du clivage parfait 010,

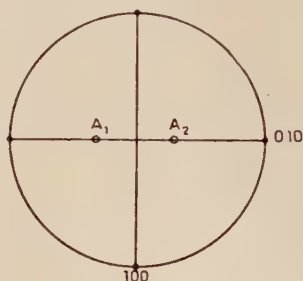


Fig. 1. — Projection stéréographique montrant la direction approximative des axes optiques A_1 et A_2 .

de tailler des lames parallèles à 001, et les observations sur les lames de clivage ne permettent pas de mesurer l'angle des axes optiques parce qu'il est trop grand. Les indices de réfraction n'ont pas été mesurés, ils sont notablement supérieurs à 2.

Eléments cristallographiques déduits par Zachariasen des diagrammes de diffraction de poudre. — Nous ne nous arrêtons ni aux affirmations de Levi ⁽³⁹⁾ qui indique, sur la simple vue du diagramme de poudre, que l'oxyde orthorhombique possède une symétrie ternaire ou plus élevée, ni au travail de Bird ⁽⁶⁾ qui donne la description d'un diagramme de même nature où l'on ne peut d'ailleurs retrouver que trois raies de la montroydite.

Zachariasen ⁽⁶⁷⁾ utilise la relation axiale établie par Moses pour déchiffrer le diagramme de poudre de l'oxyde. Il donne pour paramètres de la maille :

$$a = 3,296 \text{ kX} \quad b = 3,513 \text{ kX} \quad c = 5,504 \text{ kX}$$

⁽²⁸⁾ W. F. HILLEBRAND et W. T. SCHALLER, *Z. Kryst.*, 1910, **47**, 433.

⁽³⁹⁾ LEVI, *loc. cit.*, p. 1324.

⁽⁶⁾ P. H. BIRD, *Amer. Mineralogist*, 1932, **17**, 541.

⁽⁶⁷⁾ ZACHARIASEN, *loc. cit.*, p. 1324.

ce qui conduit à :

$$b/c/2a : 0,638/1/1,198$$

en excellent accord avec les valeurs déduites des mesures d'angles. Pour établir ces valeurs, Zachariasen se sert de 19 réflexions obtenues avec la raie $K\alpha$ du fer, à des angles de Bragg compris entre 17° et 62° . En faisant un étalonnage avec le chlorure de sodium, il obtient une excellente concordance entre les $\sin^2 \theta$ calculés et les valeurs observées.

Il faut remarquer que cet auteur a modifié la dénomination a, b, c , des paramètres, choisie par Moses. En outre, il trouve un paramètre a deux fois plus petit que celui qui correspond aux mesures d'angles. Nous verrons plus loin que les diagrammes de cristal unique montrent un paramètre a en accord avec les observations goniométriques. Nous reviendrons donc aux notations définies par Moses, qui ont le double mérite de l'antériorité et de l'exactitude.

Nous désignerons donc désormais par a, b, c , les trois paramètres du rapport établi par Moses, et précisons dès maintenant que :

$$a = 3,513 \text{ kX} \quad b = 5,504 \text{ kX} \quad c = 6,592 \text{ kX}.$$

Toutes les notations de plan ou de rangée indiquées précédemment dans notre travail se rapportent à ce système de paramètres.

Zachariasen, poussant plus loin l'étude du diagramme de diffraction de l'oxyde jaune orthorhombique, remarque qu'avec ses notations, seules les raies pour lesquelles $h + k + l = 2n$ apparaissent. Il en conclut que le réseau des atomes de mercure est centré. Il propose différents modèles de structure qui ne reposent pas sur des mesures précises d'intensité. Il juge lui-même impossible de choisir entre ces modèles.

En résumé, nous voyons que Zachariasen a déterminé avec précision les paramètres de la maille, à un facteur 2 près pour l'un d'entre eux. Par ailleurs, il donne une position approchée des atomes de mercure dans la maille.

Etude des diagrammes de cristaux uniques. — Nous avons repris les travaux de Zachariasen, en commençant par des diagrammes de poudre d'oxyde jaune. Nous avons constaté l'exactitude de ses mesures. A un pour mille près, nous avons retrouvé les dimensions de la maille qu'il avait données, et constaté qu'avec ses notations, apparaissent seules les raies pour lesquelles $h + k + l = 2n$.

Nous disposons de quelques petits cristaux de montroydite (*) en

(*) Nous tenons à remercier M. Doucet, Chef de Travaux pratiques à l'École des Mines de Paris, qui nous a donné cet échantillon.

apparence assez bien faits. Il fut difficile de trouver parmi eux un cristal qui donnât de bonnes réflexions. Avec un cristal convenable, une première série d'oscillations, d'axe parallèle à la rangée [010], nous a confirmé les conclusions de Zachariasen. Un deuxième ensemble de rotations parallèles à [100] a mis en évidence la réflexion 108 (410 avec la maille de Zachariasen) pour laquelle $h + k + l$ est impair. En posant plus longtemps les clichés d'oscillations parallèles à la rangée [001], nous avons observé plusieurs réflexions pour lesquelles $h + k + l = 2n + 1$ (notations de Zachariasen). Ces diagrammes étaient faits avec la raie K α du cuivre (1,54 kX) ; nous espérions pousser plus loin l'étude du réseau réciproque avec la raie K α du molybdène ($\lambda = 0,71$ kX) mais les imperfections de notre cristal — qui rendaient déjà les réflexions peu intenses — et l'importance accrue du fond continu, ne nous ont pas permis d'observer des réflexions d'indices beaucoup plus élevés. Au contraire, les réflexions pour lesquelles $h + k + l = 2n + 1$ étaient moins visibles sur ces diagrammes.

Il nous apparaissait donc que les conclusions de Zachariasen, découlant de l'étude du diagramme de poudre, n'étaient pas exactes. Elles avaient seulement la valeur d'une approximation parce que toutes les réflexions observées pour $h + k + l = 2n + 1$ étaient de faible intensité. Cette première étude, sur des cristaux de montroydite nous avait montré l'importance de deux facteurs : le temps de pose et le choix de la longueur d'onde. Nous devons arriver à des constatations plus précises, en améliorant un troisième paramètre : la qualité du cristal.

Nous avons vu que l'on obtient des cristaux bien faits d'oxyde orthorhombique, en même temps que des cristaux de variété rhomboédrique, en précipitant, dans certaines conditions, une solution de mercuri-iodure de potassium par la soude. Ces cristaux de couleur rouge brun, au microscope, sont constitués typiquement d'un corps prismatique portant une pyramide à chacune de ses extrémités. Ils donnent, aux rayons X, des réflexions beaucoup plus nettes et plus intenses que la montroydite. Nous avons donc repris avec eux les oscillations autour des trois rangées [100], [010], [001], avec la radiation K α du cuivre.

Nous avons d'abord constaté que le paramètre c de l'oxyde orthorhombique (a de Zachariasen) était double de celui qu'indique cet auteur. Ceci est particulièrement net sur les diagrammes d'axe [001] naturellement, où une série de réflexions de faible intensité apparaît entre la ligne équatoriale et la ligne des réflexions très intenses $hk2$. Nous retrouvons donc, comme nous l'avons déjà indiqué, le rapport axial établi par les cristallographes à partir des mesures d'angle.

La maille a donc pour paramètres :

$$a = 3,513 \text{ kX} \quad b = 5,504 \text{ kX} \quad c = 6,592 \text{ kX}$$

ce qui nous permet de calculer une densité de 11,2, avec 4 molécules HgO par maille, en bon accord avec les valeurs mesurées directement (11,1).

Nous avons ensuite étudié les extinctions systématiques, en déchiffrant avec soin les trois lignes équatoriales. De plus, pour chacune d'elles, les résultats sont recoupés par l'étude des diagrammes d'oscillation le long des deux autres rangées. Nous arrivons finalement aux conclusions suivantes :

Les réflexions hkl s'observent dans tous les ordres,

les réflexions $h00$ n'apparaissent qu'avec $h = 2n$,

les réflexions $0k0$ n'apparaissent qu'avec $k = 2n$,

les réflexions $00l$ n'apparaissent qu'avec $l = 2n$,

les réflexions $0kl$ n'apparaissent qu'avec $l = 2n$,

les réflexions hol s'observent dans tous les ordres,

les réflexions hko n'apparaissent qu'avec $h + k = 2n$.

Le symbole de diffraction du cristal est donc :

$$m\ m\ m\ P\ c.\ n.$$

Les formes de la montroydite montrant une symétrie orthorhombique holoédrique, la classe de symétrie ponctuelle est $m\ m\ m$. Dans cette classe de symétrie, un seul groupe spatial présente les extinctions caractéristiques observées : $P\ c\ m\ n$. Ce groupe, dont le symbole complet est :

$$P2_1/c\quad 2_1/m\quad 2_1/n$$

possède bien les trois axes hélicoïdaux perpendiculaires entre eux, et les trois espèces de plan de symétrie que montrent les extinctions. Le symbole standard de ce groupe est $P\ n\ m\ a$ ou D_{2h}^{16} . Nous le retiendrons comme le groupe de recouvrement le plus probable de l'oxyde mercurique orthorhombique.

Ce travail était terminé au mois de juin 1953. Depuis, K. Aurivillius⁽³⁾, en 1954, dans une courte note, a publié des résultats identiques. Cet auteur donne bien un paramètre c égal à 6,592 kX, et également $P\ n\ m\ a$ comme groupe de recouvrement. Il considère comme possible que les réflexions faibles pour lesquelles $l = 2n + 1$, soient dues à la contribution de l'oxygène seul, les atomes de mercure ayant, dans ce cas, exactement la position déterminée par Zachariasen.

Un des aspects caractéristiques des diagrammes de diffraction de cristaux uniques est en effet la très faible intensité des réflexions pour lesquelles $l = 2n + 1$. Nous avons vu que ces réflexions n'apparaissent

(3) K. AURIVILLIUS, *Acta chem. scand.*, 1954, 8, 523.

pas sur le diagramme de poudre, et qu'en outre, il faut des cristaux bien développés, et de longs temps de pose pour les observer. Elles ont été trouvées sur des cristaux préparés par précipitation lente, et il n'est pas exclu qu'elles soient totalement absentes pour les cristaux de montroydite ou d'oxyde orthorhombique obtenus par décomposition thermique du nitrate mercurique. Cette petite différence, ne s'accompagnant d'aucune variation dans la valeur des paramètres de la maille, paraît, *a priori*, peu probable. Néanmoins, nous avons voulu nous assurer de l'identité complète sur ce point des oxydes de provenance ou de mode de préparation différents.

Avec un cristal de montroydite, en posant assez longtemps des clichés d'oscillation d'axe $[001]$, on trouve effectivement les réflexions typiques avec $l = 2n + 1$, mettant en évidence le paramètre $c = 6,592 \text{ kX}$ de ce minéral. D'autre part, dans l'oxyde rouge commercial, des cristaux assez réguliers ont été triés au micromanipulateur, et ils ont également montré ces réflexions très faibles.

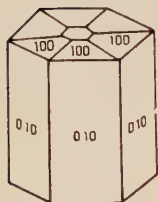


Fig. 2. — Macle de l'oxyde orthorhombique.

Dans l'oxyde rouge, on trouve d'ailleurs deux types différents de cristaux de forme régulière. Le premier en lames aplaties suivant 010 , très cannelées, présente une extinction entre nicols croisés parallèles aux cannelures : celles-ci sont parallèles à la direction $[001]$ et sont l'amorce des aiguilles produites par la pulvérisation, comme nous l'avons signalé.

L'autre variété a l'aspect d'un petit prisme hexagonal très régulier, donnant parfaitement l'impression d'une symétrie ternaire (fig. 2). Ces prismes sont souvent creux sur une certaine longueur. Les faces du prisme portent une striation perpendiculaire aux génératrices. Ces éléments ont 50 à 100 μ de long, et 20 à 30 μ de large.

Quand on regarde au microscope la base du prisme, on est frappé par la division qu'elle présente, très marquée, de six éléments juxtaposés, séparés par des lignes rayonnantes nettement tranchées. Il s'agit d'une macle, car les extinctions de ces six composants, parallèles aux côtés de l'hexagone, se produisent tour à tour pour chacun d'eux, lorsqu'on fait tourner la préparation.

Les diagrammes de diffraction d'une de ces macles, où l'axe d'oscillation est parallèle aux génératrices du prisme, confirment la présence de trois cristaux ayant leurs axes $[100]$ parallèles, orientés à 120° les uns des autres. Lorsqu'on regarde avec plus d'attention ces diagrammes, on s'aperçoit que les réflexions sont très souvent dédoublées : elles proviennent des deux cristaux qui ont même orientation dans la macle. En outre, les réflexions provenant des six cristaux ont des intensités tout à fait comparables, donnant ainsi la preuve qu'ils ont tous sensiblement la même masse. Nous avons étudié de cette manière deux

macles, l'une prise dans un échantillon d'oxyde rouge très pur, l'autre dans un oxyde commercial. L'organisation des deux macles était identique : les angles que font les réseaux des cristaux constituant la macle diffèrent très peu de 120° dans l'oxyde très pur, tandis qu'ils s'en écartent de quelques degrés (5° environ) dans l'oxyde commercial.

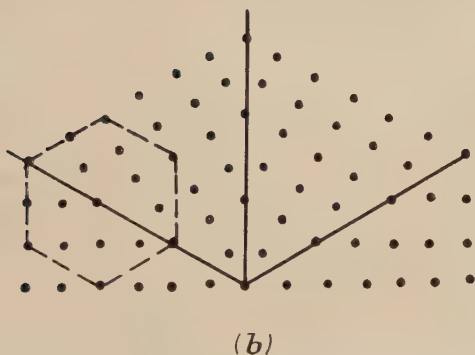
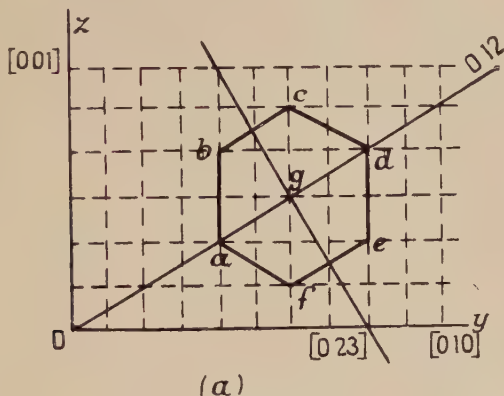


Fig. 3. — En projection sur le plan 100 : (a) le plan de macle 012 , la rangée quasi perpendiculaire $[023]$, et la maille multiple hexagonale ; (b) les réseaux de quatre cristaux maclés suivant 012 .

Cette macle est facilement explicable. Considérons en effet (fig. 3 a) le réseau de l'oxyde orthorhombique en projection sur le plan yz . Le plan 012 fait avec l'axe Oy un angle de $30^\circ 55'$; la rangée $[023]$ fait avec cet axe un angle de $60^\circ 54'$, elle est donc quasi perpendiculaire au plan 012 (elle fait avec lui un angle de $91^\circ 49'$). Le plan 012 et la rangée $[023]$ sont les éléments de pseudosymétrie d'un réseau quasi hexagonal, multiple du réseau de la montroydite, dont la maille multiple, $a b c d e f$,

est dessinée sur la figure 3 *a*. La maille élémentaire de ce réseau multiple — *a b g f* — contient quatre nœuds du réseau simple.

Ces éléments expliquent la macle par pseudomériédrie réticulaire que nous observons. Le plan de macle étant 012, les réseaux de six individus maclés sont disposés comme l'indique la figure 3 *b*. Naturellement, cette macle est associée à une macle correspondante où 032 est plan de macle avec [021] comme rangée quasi perpendiculaire. Quelle est la macle qui existe effectivement ?

Pour le plan de macle 012 par exemple, la rangée [021], contenue dans ce plan, est aussi axe de macle. Dans les macles par pseudomériédrie réticulaire, la surface d'accolement est plane et s'il existe — comme c'est le cas ici — un plan de macle et un axe de macle qui y est contenu, la surface d'accolement est parallèle au plan de macle.

Ainsi, la figure 3 *b* représente non seulement la disposition théorique des réseaux des six cristaux constituant la macle, mais aussi leur juxtaposition effective : leurs plans 012 sont mis en commun. Or, les faces du prisme, avec 012 comme plan de macle, sont des faces 010, c'est-à-dire des plans de clivage. De même, la macle correspondante donnerait des faces 001. Ces deux modes ne peuvent être distingués optiquement : les lignes neutres d'une lame 100 sont en effet [010] et [001].

Si nous prenons maintenant un diagramme de diffraction où le faisceau de rayons X sera perpendiculaire à une face du prisme et où la macle oscillera d'un petit angle autour de cette position, les deux macles correspondantes donneront des diagrammes différents : dans le cas du plan de macle 012, c'est le plan 010 qui sera perpendiculaire au faisceau pour un cristal, les autres cristaux seront décalés de 60° et 120° ; pour la macle correspondante c'est 001 qui sera normal au faisceau pour l'un des cristaux. L'expérience montre qu'en réalité le plan de macle est 012 et les faces du prisme 010. On pouvait s'attendre d'ailleurs à ce résultat, puisque 010 est un clivage parfait, tandis que la face 001 n'a jamais été observée.

Nous n'avons naturellement constaté cette disposition que sur deux échantillons ; mais les faces 010 ont un aspect caractéristique avec une striation marquée parallèle à [001]. Toutes les macles (des centaines) que nous avons observées au microscope portaient ces rayures : il ne peut faire de doute que la macle 012 soit le cas général.

En conclusion, nous avons confirmé que l'oxyde de mercure orthorhombique possède pour paramètres :

$$a = 3,513 \text{ kX} \quad b = 5,504 \text{ kX} \quad c = 6,592 \text{ kX}.$$

Le groupe de recouvrement est *P n m a*. Quelle que soit la méthode de préparation (voie humide, voie sèche, oxyde naturel), ces éléments se retrouvent identiquement. Ce point constitue un argument supplémentaire, s'il en était besoin, en faveur de la thèse de l'identité de l'oxyde préparé par précipitation ou par décomposition thermique du nitrate.

Dans l'oxyde rouge, enfin, on trouve fréquemment des macles où six cristaux se disposent à 60° les uns des autres, simulant la symétrie tétraédrique. Les axes $[100]$ de ces six composants sont parallèles, le plan de macle est 012 et les faces du prisme hexagonal qui résulte de cette association sont les plans de clivage 010 .

II. Oxyde rhomboédrique. — La nouvelle variété d'oxyde mercurique a été d'abord précipitée des solutions de mercure-bromures, ou de mercure-iodures à l'état microcristallisé. Comme nous l'avons dit, il n'a pas été possible de déterminer le système cristallin à partir du diagramme de diffraction de poudre et, par ailleurs, les cristaux étaient trop petits et trop irréguliers pour que l'on pût avoir une idée de la symétrie par l'observation microscopique. Des cristaux uniques ont donc été préparés. Ils ont la forme de petites plaquettes hexagonales de $100\ \mu$ de diamètre sur $10\ \mu$ d'épaisseur environ. Les faces latérales sont extrêmement irrégulières, et la face 00.1 , quelquefois plane, présente le plus souvent un aspect en gradins qui indiquerait un clivage parallèle à ce plan; il nous semble que cet aspect constitue plutôt un indice d'imperfection de la cristallisation. Il va sans dire que les cristaux sont trop petits pour que nous puissions décider de la présence d'un clivage. Aucune facette déterminée n'a pu être observée.

Il est possible de distinguer, au microscope polarisant, les cristaux d'oxyde rhomboédrique des cristaux orthorhombiques, même s'ils sont irréguliers et ne peuvent, par conséquent, être reconnus d'après leur forme extérieure. En effet, lorsqu'on fait tourner la préparation, entre nicols croisés, les cristaux ou les agrégats d'oxyde rhomboédrique ont des extinctions beaucoup moins nettes que celles de la forme orthorhombique. Quand on a affaire à un cristal unique, naturellement, qui a la forme d'une lame perpendiculaire à l'axe ternaire, donc à l'axe optique, il ne présente pas de modifications pendant la rotation. L'extinction n'est toutefois jamais complète lorsqu'on fait tourner l'analyseur, ce que nous attribuons encore à des imperfections du cristal.

Nous avons pu, sans trop de difficulté, en opérant sous le microscope avec un micromanipulateur, isoler un cristal assez bien fait pour donner des diagrammes de diffraction convenables.

Dans une série d'essais préliminaires, ce cristal est orienté de façon que le faisceau horizontal de rayons X tombe perpendiculairement sur la face plane hexagonale, un côté de l'hexagone étant placé horizontalement. Le réglage du cristal est amélioré par quelques diagrammes d'oscillation qui montrent aussitôt un réseau hexagonal et un axe de symétrie ternaire, car les réflexions situées au-dessus de la ligne équatoriale n'ont pas la même intensité que les réflexions symétriques situées au-dessous. Ces premiers clichés permettent d'obtenir une valeur approchée des paramètres de la maille hexagonale : $c = 8,7\ \text{kX}$,

$a = 3,6$ kX. Le cristal est alors orienté très exactement dans la direction indiquée ci-dessus pour obtenir un diagramme de Lauë.

Le cliché présente une symétrie $3m$, avec par conséquent un axe ternaire et trois lignes de symétrie, qui sont perpendiculaires aux côtés de l'hexagone du cristal. Le groupe de Lauë du cristal est donc $\bar{3}m$, ce qui lui laisse la possibilité d'appartenir à l'une des trois classes de symétrie ponctuelle : 32 , $3m$ et $\bar{3}m$. On remarque, de plus, que la translation élémentaire a choisie est perpendiculaire à une ligne de symétrie de ce cliché, et, par conséquent, parallèle à un axe binaire de première espèce du réseau hexagonal déterminé.

Sans modifier la position du cristal, c'est-à-dire en laissant horizontal un des côtés de l'hexagone, nous avons fait une série complète de clichés d'oscillation définitifs. En plaçant ensuite le cristal de façon que l'axe ternaire soit parallèle à l'axe de rotation, nous effectuons un deuxième ensemble d'oscillations afin d'étudier complètement les réflexions.

D'autre part, en partant d'oxyde microcristallisé très pur, nous avons fait des diagrammes de poudre avec un rayonnement strictement monochromatique, en utilisant un faisceau divergent, selon la méthode de A. J. Rose ⁽⁵⁴⁾. Après avoir effectué les corrections nécessaires, nous calculons avec 39 raies les paramètres a et c approchés à moins de 1 pour 1 000 près en valeur relative. Nous trouvons :

$$a = 3,571 \text{ kX} \quad c = 8,667 \text{ kX} \quad \frac{c}{a} = 2,43.$$

Nous n'avons pas pu appliquer une méthode d'extrapolation en utilisant les réflexions aux grands angles, car au-delà de 45° les réflexions ne sont pas intenses, et les mesures de la distance qui sépare deux raies symétriques ne sont pas assez sûres pour que cette méthode donne une plus grande précision.

Avec la valeur exacte des paramètres, les diagrammes de cristal tournant sont alors déchiffrés sans ambiguïté possible, et nous avons déterminé les indices d'un grand nombre de réflexions.

Nous n'observons aucune extinction systématique pour $-h + k + l \neq 3n$, le réseau du cristal ne saurait donc être du type R. Il est, par conséquent, plus simple de le décrire avec une maille hexagonale, comme le suggéraient les premiers résultats. Pour tout cristal rhomboédrique, les lignes de symétrie du diagramme de Lauë, lorsque l'axe ternaire est parallèle au faisceau de rayons X, sont toujours perpendiculaires au côté de la maille P du réseau hexagonal. Cela revient à dire que la maille que nous avons définie est du type P, et non du type H, puisque ses côtés sont parallèles aux axes binaires de première espèce du réseau.

Les réflexions ne présentent aucune absence systématique pour

⁽⁵⁴⁾ A. J. ROSE, *Bull. Soc. fr. Minéral.*, 1948, **71**, 15.

$hkil$, $hh\bar{z}hl$ et $hh\bar{o}l$. Seules les réflexions $000l$ n'apparaissent qu'avec $l = 3n$. Nous observons :

$$00.3, \quad 00.6, \quad 00.9$$

et nous pouvons affirmer l'absence de :

$$00.1, \quad 00.2, \quad 00.4, \quad 00.5, \quad 00.7, \quad 00.8, \quad 00.10.$$

Cela nous montre avec évidence que l'axe ternaire du réseau est un axe hélicoïdal. Le symbole de diffraction de notre cristal est donc :

$$3m P 3_1.$$

Ce symbole de diffraction ne peut appartenir qu'à un cristal de la classe de symétrie 32 . En effet, la présence d'un axe ternaire hélicoïdal dans le groupe spatial d'un cristal à réseau réellement hexagonal, et appartenant au groupe de Laue $\bar{3}m$, est incompatible avec l'existence de plans de symétrie parallèles à cet axe. Le groupe ponctuel de symétrie du cristal ne peut donc être $\bar{3}m$, ni $3m$; il est donc 32 .

Ce groupe ponctuel ne comprend que quatre groupes spatiaux à réseau réellement hexagonal, qui possèdent un axe ternaire hélicoïdal :

$$P 3_1 1 2, \quad P 3_2 1 2, \quad P 3_1 2 1, \quad P 3_2 2 1.$$

Le symbole des axes binaires est placé après l'axe ternaire, en deuxième position dans les deux premiers groupes, parce qu'il s'agit d'axes binaires de deuxième espèce, tandis qu'il est placé en première position après l'axe ternaire dans les deux derniers (axes binaires de première espèce). Le symbole relatif au groupe de recouvrement, avec la maille que nous avons définie — côtés de la maille parallèles aux axes binaires de première espèce — porte l'indication de ces axes en première position.

Dès lors, les deux groupes spatiaux les plus probables pour l'oxyde mercurique rhomboédrique sont :

$$\left. \begin{array}{l} P 3_1 2 1 \\ P 3_2 2 1. \end{array} \right\}$$

Nous ne pouvons pas, naturellement, choisir entre ces deux groupes qui forment une paire d'énantiomorphes.

Le volume de la maille égal à $\frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$ est de $95,7 (kX)^3$. La densité mesurée, égale à $11,15$ nous conduit à prévoir $2,98$ molécules HgO par maille, nombre très voisin de 3 . Réciproquement, nous pouvons calculer la densité de l'oxyde, à partir des dimensions de la maille, avec 3 molécules HgO par maille, ce qui donne $11,21$.

En résumé, l'oxyde rhomboédrique possède une maille hexagonale de paramètres :

$$a = 3,571 kX \quad c = 8,667 kX \quad \frac{c}{a} = 2,43$$

contenant 3 molécules HgO . Le groupe de recouvrement le plus probable est $P_{31} 2 1$ ou son énantiomorphe.

Il est remarquable que la seule substance chimique de formule MX , qui appartienne à ce groupe de recouvrement, d'après l'Atlas de Wyckoff ⁽⁶⁶⁾ et les tables de Landolt-Börnstein ⁽³⁷⁾, est le sulfure de mercure HgS , sous sa forme rhomboédrique, le cinabre. Pour ce corps Ch. Mauguin ⁽⁴³⁾ a trouvé :

$$a = 4,15 \text{ kX} \quad c = 9,51 \text{ kX} \quad \frac{c}{a} = 2,29$$

valeurs voisines de celles que nous avons mesurées pour l'oxyde de mercure. Il ne serait donc pas surprenant que leurs structures soient analogues, la maille P du cinabre contenant également 3 molécules HgS .

CONCLUSIONS

L'oxyde mercurique HgO se présente sous deux aspects : une poudre fine jaune vif, l'« oxyde jaune », préparée en précipitant par une base forte une solution aqueuse de sel mercurique, ou des paillettes cristallines orangées, l'« oxyde rouge », obtenues par décomposition du nitrate mercurique vers 350° . Des nombreux travaux consacrés à ce problème, on peut conclure que, sous ces deux apparences, l'oxyde mercurique ne présente pas de polymorphisme cristallin. La couleur plus ou moins orangée de la poudre est due à une différence dans la grosseur des grains de la même espèce cristalline, orthorhombique, identique à l'oxyde naturel, la montroydite.

Nous avons préparé de l'oxyde mercurique, par voie humide, en grains beaucoup plus gros que ceux de l'oxyde jaune, en suivant la méthode décrite par Chalchat. Il suffit de ralentir la précipitation en diluant beaucoup les solutions habituellement utilisées pour la préparation de l'oxyde jaune (0,1 M environ), ou en dissolvant dans chacune, avant le mélange, un chlorure ou un bromure alcalin, à forte concentration. Nous avons montré, par des diagrammes de diffraction de rayons X, qu'une nouvelle forme cristalline d'oxyde apparaît alors, qui est rhomboédrique.

Pour préparer l'oxyde rhomboédrique pur, bien cristallisé, il est préférable de partir de solutions de mercuri-iodure de potassium.

⁽⁶⁶⁾ R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, New York, Interscience publishers, 1948, Section I, ch. III, texte p. 13.

⁽³⁷⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlen Werte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie und Technik*, Berlin, 1955, t. I, 4^e partie, p. 26.

⁽⁴³⁾ Ch. MAUGUIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1923, **176**, 1483.

L'étude de la précipitation de l'oxyde à partir de ces solutions nous a conduit à définir les conditions où cristallise seule, en microcristaux, la variété rhomboédrique : à 50°, un volume de solution 0,1 M de mercuriodure de potassium, contenant un excès d'iodure de potassium à la concentration 0,025 M, est mélangé à deux volumes de lessive de soude. Le précipité rouge grenat qui se forme en quelques minutes est de l'oxyde rhomboédrique pur (99,5 p. 100). On peut obtenir des cristaux bien développés de cette forme cristalline, en mélangeant à 0° les mêmes solutions dans les mêmes proportions, puis en les réchauffant lentement jusqu'à 40°. Le précipité est constitué de beaux cristaux d'oxyde orthorhombique, d'oxyde rhomboédrique et du composé $2 \text{HgO} \cdot \text{NaI}$. Des cristaux uniques d'oxyde rhomboédrique peuvent être isolés de ces préparations. Ils ont la forme d'hexagones plats, de 0,1 mm de diamètre environ. Ils sont de couleur orangée.

Nous avons essayé, sans succès, de préparer l'oxyde rhomboédrique par oxydation du mercure métallique dans l'oxygène pur, sous une pression de 200 hpz, entre 100° et 195°. Dans ces conditions, il se forme seulement de l'oxyde orthorhombique, et en très petite quantité.

Propriétés de l'oxyde mercurique rhomboédrique. — L'analyse révèle une proportion de mercure de 92,37 p. 100, alors que la formule HgO permet de calculer 92,61 p. 100. La densité mesurée : $11,15 \pm 0,05$ est sensiblement égale à celle de l'oxyde orthorhombique : 11,1. Avec les solutions d'halogénures alcalins, entre 25° et 70°, l'oxyde rhomboédrique réagit à un taux plus élevé que la forme orthorhombique. La maille hexagonale la plus petite a pour dimensions :

$$a = 3,571 \text{ kX}, \quad c = 8,667 \text{ kX}, \quad c/a = 2,43.$$

Le cristal appartient au groupe de Lauë $\bar{3}m$, et les diagrammes d'oscillation montrent des extinctions systématiques $000l$ pour $l \neq 3n$, mettant en évidence un axe ternaire hélicoïdal. Ces deux faits et la disposition des axes de symétrie binaire par rapport au réseau, nous permettent de conclure à l'un des groupes spatiaux énantiomorphes P_{3121} ou P_{321} , sans que nous puissions naturellement choisir entre ces deux groupes. La maille contient 3 molécules HgO . Il est remarquable que le seul composé de formule XM , appartenant au groupe spatial P_{3121} - P_{321} est le sulfure de mercure HgS , sous sa forme rhomboédrique, le cinabre, dont la maille a des dimensions voisines de celle de l'oxyde mercurique.

L'oxyde rhomboédrique se transforme en variété orthorhombique à partir de 200°. A cette température, la transformation est lente et atteint seulement 10 p. 100 en 10 jours. Elle s'accélère lorsque la température s'élève au-dessus de 200°. Elle est irréversible. La forme stable au-dessus de 200° est donc la forme orthorhombique. A la température

ordinaire, ces résultats ne permettent pas de décider de la stabilité d'une forme ou de l'autre.

L'oxyde rhomboédrique est donc très voisin de l'oxyde orthorhombique par toutes ses propriétés physiques. Cette ressemblance suggère que les énergies de liaison inter-atomiques dans le cristal doivent être presque identiques dans les deux variétés. D'autre part le groupe de recouvrement de l'oxyde rhomboédrique le rapproche du cinabre. En outre, à cause de la similitude des dimensions de leur maille, il ne serait pas étonnant que les structures de ces deux corps soient étroitement apparentées.

Relations entre les divers aspects de l'oxyde orthorhombique. — Nous avons examiné des cristaux uniques préparés par précipitation, d'autres par voie sèche, et des cristaux de montroydite. Les diagrammes de diffraction sont identiques : la maille a pour dimensions :

$$a = 3,513 \text{ kX} \quad b = 5,504 \text{ kX} \quad c = 6,592 \text{ kX}.$$

Elle contient 4 molécules HgO . Le groupe de recouvrement est $Pcmn$, dont le symbole universel est $Pnma$ ou D_{2h}^{16} .

L'oxyde orthorhombique préparé par voie sèche (vers 350°) ne contient naturellement pas d'oxyde rhomboédrique, puisque ce dernier est instable au-dessus de 200° . Il n'est pas exclu, par contre, que l'oxyde jaune précipité à la température ambiante en contienne quelques centièmes, qui ne seraient pas décelés par les diagrammes de poudre dans les conditions ordinaires. Des diagrammes de diffraction en rayonnement strictement monochromatique montrent que l'oxyde jaune renferme moins de 2 parties pour 100 de forme rhomboédrique (limite de sensibilité de la technique). Il faut utiliser des solutions alcalines et mercurielles 0,012 M pour que leur mélange fournisse un précipité contenant 3 p. 100 d'oxyde rhomboédrique, et 0,006 M pour que cette proportion atteigne 15 p. 100 environ. Dans les conditions habituelles de sa préparation, en solution sensiblement 0,12 M, l'oxyde jaune est donc certainement constitué d'oxyde orthorhombique pur.

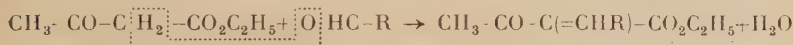
Enfin, la couleur ocre prise par l'oxyde rouge quand on le pulvérise n'est pas due à une altération, mais à la formation d'amas compacts de petits grains de poudre. L'oxyde jaune broyé au mortier prend d'ailleurs la même couleur et présente exactement la même apparence quand on l'examine au microscope.

ACTION CATALYTIQUE DES ÉCHANGEURS D'ANIONS ET DE CATIONS SUR LA FORMATION DES DÉRIVÉS HOMOCYCLIQUES ET HÉTÉROCYCLIQUES (*)

Par Mme NADEJDA ANDRIC

INTRODUCTION

La condensation de Knoevenagel consiste à faire réagir un aldéhyde ou une cétone, en présence d'amines avec les composés du même type que l'acétylacétate d'éthyle, contenant des hydrogènes actifs facilement remplaçables par un radical provenant d'un aldéhyde ou d'une cétone. On peut obtenir soit les dérivés mono



soit les dérivés bis de l'acétylacétate d'éthyle :



suivant qu'une ou deux molécules de celui-ci prennent part à la réaction. La condensation est toujours accompagnée de formation d'une molécule d'eau.

On peut se servir, comme agents de condensation, de toutes les amines primaires et secondaires de la série aliphatique ainsi que des amines aromatiques primaires et secondaires comme l'aniline et la méthylaniline, dont l'effet est beaucoup plus faible, et enfin de la pipéridine et de la nicotine appartenant à la série hétérocyclique. L'ammo-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 1^{er} avril 1960 devant la Commission d'examen.

niac peut aussi servir d'agent de condensation, mais son action a été restreinte à des cas particuliers. La diéthylamine et la pipéridine, au contraire, sont les amines les plus employées par Knoevenagel.

Hantzsch ⁽¹⁾ remarqua le premier, en 1884, en faisant réagir de l'ammoniac sur un mélange d'un aldéhyde et d'acétylacétate d'éthyle, afin d'aboutir aux dérivés de la dihydropyridine, qu'il obtenait parfois des composés ne contenant pas d'azote, quand il employait des amines monoalcoylées au lieu de l'ammoniac. Il s'agissait des dérivés bis de l'acétylacétate d'éthyle. De cette façon, l'auteur a obtenu le benzylidène bis acétylacétate d'éthyle à partir d'une molécule d'aldéhyde benzoïque, deux molécules d'acétylacétate d'éthyle et une molécule de méthylamine. A la suite de cette découverte, qui pour Hantzsch n'était que d'une importance secondaire, Knoevenagel ⁽²⁾ a entrepris une étude approfondie sur la possibilité de la condensation des aldéhydes sur l'acétylacétate d'éthyle en milieu basique provoqué par la présence d'amines monoalcoylées ou dialcoylées. Il a d'abord réussi à obtenir les dérivés bis qui en fait sont des dicétones 1,5 et ensuite à les transformer en composés hydroaromatiques. Puis, au cours de ces recherches, il a pu constater ⁽³⁾ que les aldéhydes se condensaient aussi en proportion équimoléculaire si ces condensations s'effectuaient à de basses températures. En ce cas, il n'y a pas de formation de dérivé de la dihydropyridine. Il mit en évidence l'action catalytique de l'amine puisqu'il put condenser de grandes quantités d'aldéhyde et d'acétylacétate d'éthyle en n'utilisant que de petites quantités d'amine.

Pour avoir les dérivés mono, Knoevenagel faisait des mélanges équimoléculaires d'aldéhyde et d'acétylacétate d'éthyle, refroidissait ces mélanges à -15° C et, maintenant la température entre -15° et -10° C, ajoutait de petites quantités de pipéridine ou de diéthylamine. La température indiquée devait être maintenue au moins 24 heures, suivant l'aldéhyde employé, après quoi, il neutralisait la pipéridine avec l'acide sulfurique étendu, reprenait le produit à l'éther, lavait à l'eau, séchait et distillait.

Knoevenagel obtenait les dérivés bis à partir de mélanges d'une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'acétylacétate d'éthyle en présence de pipéridine, de méthyl- ou diéthylamine. Comme produit de départ, il se servait aussi des dérivés mono additionnés d'une molécule d'acétylacétate d'éthyle et de quelques gouttes de pipéridine ou de l'ammoniac en forme gazeuse. Les températures de ces réactions sont généralement plus élevées que celles des dérivés mono. La durée des réactions est aussi variable que celle des produits précédents.

Dans les condensations de Knoevenagel la température est d'une grande importance. Par exemple, pour la réaction de l'aldéhyde ben-

(¹) L. HANTZSCH, *Ber. Chem. Gesells.*, 1885, **18**, 2583.

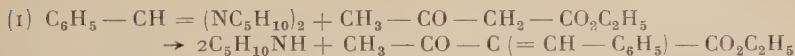
(²) E. KNOEVENAGEL, *Ann. der Chem.*, 1894, **25**, 285.

zoïque sur l'acétylacétate d'éthyle Knoevenagel ⁽³⁾ a précisé — 5° C comme limite ne devant pas être dépassée dans la préparation du dérivé mono. Au-dessus de celle-ci on obtient le dérivé bis. Toutefois, l'auteur ⁽⁴⁾ affirme qu'il est possible d'obtenir le dérivé mono à partir d'un mélange d'une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'ester acétylacétique à la température ambiante en y ajoutant très peu de pipéridine. La réaction alors se déroule lentement. Avec des quantités d'amines plus élevées la réaction devient plus vive et il en résulte la formation du dérivé bis. Knoevenagel a obtenu les mêmes résultats pour de nombreux aldéhydes tant aromatiques qu'aliphatiques. En conclusion, deux facteurs peuvent influencer la direction de la réaction mais habituellement les auteurs n'ont fait varier que les températures.

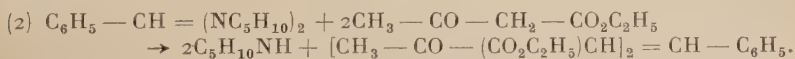
Dans ses études sur le mécanisme de la réaction, Knoevenagel ⁽³⁾ a prouvé que les amines employées donnaient des produits intermédiaires ; ainsi dans la condensation de l'aldéhyde benzoïque sur l'acétylacétate d'éthyle il se forme d'abord le dérivé bis de la pipéridine :



Ensuite, dans le deuxième stade, la benzyldène bis pipéridine entre en réaction avec l'acétylacétate d'éthyle en aboutissant à de basses températures au dérivé mono :



et à des températures plus élevées au dérivé bis de l'acétylacétate d'éthyle :



Les deux réactions montrent bien que la pipéridine se régénère et par là on s'explique le fait que seulement de petites quantités de pipéridine (jusqu'à 1/100 de molécule) suffisent à la condensation.

Dans son étude sur le mécanisme de la formation des dicétones 1,5 à partir de dérivés mono et de composés contenant des hydrogènes actifs, Knoevenagel a préparé certains de ces produits aussi au moyen d'alcoolate de sodium. Pourtant, ce procédé ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾ basé sur la propriété des composés du type d'acétylacétate d'éthyle de former des sels de sodium et, de ce fait, de permettre leur fixation sur des composés non saturés, n'apporta aucune nouvelle clarté sur le mécanisme proposé. L'acétylacétate d'éthyle et les produits analogues ne donnent pas de sels

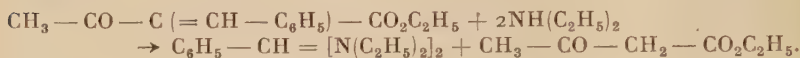
⁽³⁾ E. KNOEVENAGEL, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 172.

⁽⁴⁾ E. KNOEVENAGEL, *Ber. Chem. Gesells.*, 1898, **31**, 730, Ann. 4.

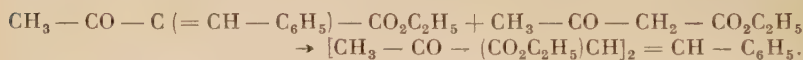
⁽⁵⁾ A. MICHAEL, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1887 [2], **35**, 349.

⁽⁶⁾ K. AUWERS, *Ber. Chem. Gesells.*, 1891, **24**, 307.

avec des amines, comme c'est le cas avec l'alcoolate de sodium. Les réactions aboutissant aux mêmes produits se passent donc différemment. Pour faire la jonction entre les résultats obtenus dans les réactions 1 et 2, Knoevenagel (7) a mélangé quelques gouttes de diéthylamine à une solution alcoolique de benzylidène acétylacétate d'éthyle. Cet essai lui a donné, après 24 heures, le benzylidène bis acétylacétate d'éthyle. La seule explication plausible s'exprime par les deux équations suivantes :

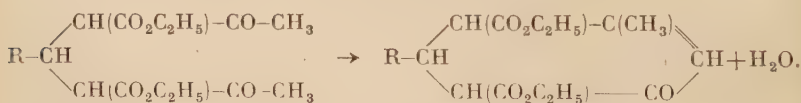


L'acétylacétate d'éthyle, ainsi formé, se dépose sur le reste du benzylidène acétylacétate d'éthyle à la température ambiante sous l'influence de l'amine, en donnant le benzylidène bis acétylacétate d'éthyle :

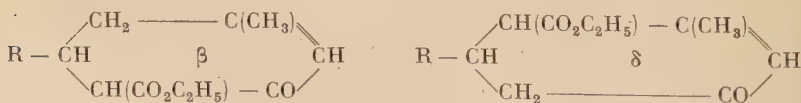


*
* *

Grâce à leur structure, les dérivés bis sont susceptibles de subir certaines transformations. Ainsi, comme toutes les dicétones 1.5 ayant un radical méthyle ou méthylène en position 6 par rapport à la fonction carbonyle, elles se laissent cycliser par élimination d'une molécule d'eau entre ces deux fonctions et se transforment en dérivés du tétrahydrocétobenzène, appelés aussi cétones cycliques éthyléniques dicarboxyéthylées :

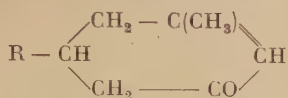


Les dérivés dicarboxyéthylés, par la suite, sont capables de fournir des cétones cycliques mono carboxyéthylées. Selon les équations, on peut avoir, soit un ester β , soit un ester δ cétonique :



(7) E. KNOEVENAGEL et W. FABER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1898, **31**, 2773.

La décarboxylation totale de ces derniers produits aboutit aux cétones cycliques éthyléniques d'une formule générale :



La cyclisation se fait, soit par distillation sous vide, soit sous l'influence des acides ou des alcalis, ou même de la vapeur d'eau avec ou sans élimination de groupes carboxyéthyles.

Pour revenir aux dérivés mono carboxyéthylés, il faut dire que Knoevenagel croyait avoir un mélange de deux esters (β et δ). Il a même essayé leur séparation selon le procédé de Hagemann⁽⁸⁾ suivant lequel, chez les homologues inférieurs, l'ester β -cétonique serait soluble dans la soude et pourrait être reprécipité par l'acide carbonique, tandis que l'ester δ -cétonique resterait insoluble. Plus tard Merling⁽⁹⁾ a démontré qu'il ne se formait que l'ester δ -cétonique et que la modification soluble dans la soude correspondait à la forme énolique et l'autre, insoluble, à la forme cétonique du même ester :



Il serait encore intéressant de souligner que les travaux de Merling ont montré que la stabilité de la forme énolique décroît si la molécule grandit.

Parmi les auteurs qui ont étudié la réaction de Knoevenagel nous citerons Cope⁽¹⁰⁾. Il employa aussi des amines comme catalyseurs et effectua des condensations à partir de mélanges équimoléculaires en y ajoutant, soit un mélange de pipéridine et d'acide acétique, soit de l'acétamide à chaud. Il entraînait, au moyen du benzène, l'eau formée. D'après lui, la réaction de Knoevenagel est réversible et, dans bien des cas, les rendements sont plus élevés si l'on prend soin d'éliminer l'eau formée pendant la réaction. Cette méthode, efficace pour effectuer la condensation des aldéhydes sur l'acétylacétate d'éthyle, s'est montrée moins bonne ou sans résultat dans celle du malonate d'éthyle sur les aldéhydes linéaires (susceptibles de fournir des aldols). L'auteur a préconisé pour ce type de réaction l'emploi d'un catalyseur acide : l'anhydride acétique.

En 1951, dans le laboratoire de M. le Professeur P. Mastagli⁽¹¹⁾, on commença à se servir d'échangeurs d'ions comme catalyseurs dans les

(8) L. HAGEMANN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1893, **26**, 884.

(9) G. MERLING, *Ber. Chem. Gesells.*, 1905, **38**, 982.

(10) A. COPE et C. HOFMANN, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3457.

(11) P. MASTAGLI, G. AUSTERWEHL et E. DUBOIS, *Comptes rendus*, 1951, **232**, 1848.

réactions jusqu'alors catalysées par des acides et des bases ordinaires.

Melvin ⁽¹²⁾ et ses collaborateurs font de même dans la condensation de Knoevenagel.

Les échangeurs d'ions peuvent être considérés comme des acides et des bases insolubles ; de là a germé l'idée qu'ils pourraient servir de catalyseurs et, de ce fait, remplacer des acides et des bases ordinaires. Les avantages d'un catalyseur solide et insoluble sont évidents puisque, par une seule opération de filtration, on sépare le composé préparé de son catalyseur. De plus, l'échangeur est régénérable par simple lavage par un solvant approprié. La condensation de Knoevenagel se prêtait donc admirablement à des nouvelles recherches sur l'activité des échangeurs d'ions.

Les auteurs ont montré qu'il était effectivement possible d'obtenir par catalyse, au moyen d'échangeurs d'anions, les produits que Knoevenagel obtenait au moyen d'amines. Pourtant, les condensations faites avec l'acétylacétate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle, n'ont donné que les dérivés mono.

Les auteurs ont travaillé, soit par simple contact à froid, soit à chaud par entraînement au moyen du benzène de l'eau formée.

Le premier procédé consistait à faire des mélanges demi-moléculaires d'aldéhyde et d'ester, avec un léger excès de ce dernier et à laisser ces mélanges en contact avec 15-30 g d'échangeurs d'anions durant 10-204 heures, suivant l'aldéhyde et l'ester employés, avec un système d'agitation.

Selon le procédé à chaud, ils prenaient les mêmes quantités de produits de départ et d'échangeur, comme dans le cas précédent, additionnées de 100-150 cm³ de benzène, chauffaient à reflux dans un ballon, avec appareil de Dean-Stark servant à entraîner l'eau au fur et à mesure de sa formation pendant quelques heures, au maximum 24 heures.

D'après les auteurs, la méthode à chaud donne les meilleurs résultats dans les condensations des aldéhydes ne s'aldolisant pas facilement, dans celles des aldéhydes α -substitués, des aldéhydes aromatiques et des aldéhydes aliphatiques à longue chaîne comme l'hexanal.

Notre but, dans ce travail, a été d'amplifier les connaissances déjà acquises dans le laboratoire du Professeur Mastagli sur l'utilisation des résines échangeurs d'ions.

Les échangeurs d'ions sont des polymères à poids moléculaire très élevé, contenant des groupements ioniques faisant intégralement partie de la structure du polymère. Un échangeur d'anions contient des groupements aminés. La basicité des résines aromatiques aminées est supérieure à celle de l'aniline puisqu'elles sont capables de capter les acides

(12) G. MALVIN, ASTLE et JOËL A. ZASLOWSKI, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 2869.

organiques. La basicité des résines aliphatiques aminées serait aussi élevée que celle de la méthylamine. La différence entre les amines ordinaires et les échangeurs d'anions consiste donc en ce qu'une résine insoluble dans tous les solvants est porteuse de fonctions amines tandis que les amines ordinaires sont solubles dans tous les solvants. Il n'y a alors rien d'étonnant à ce qu'un échangeur d'anions agisse de la même façon qu'une amine.

Le même raisonnement pourrait être fait sur l'action d'un échangeur de cations. Il contient des groupements acides, sulfoniques, carboxyliques, phénoliques et il est capable au voisinage de ses groupements actifs d'engendrer un pH acide, comme le ferait un acide ordinaire et, par conséquent, de catalyser une réaction demandant d'habitude la présence d'un acide.

La plupart de nos réactions ont été faites à chaud. Ce fait est en plein accord avec la théorie des échangeurs selon laquelle une élévation de température semble favoriser le gonflement du catalyseur, augmenter sa perméabilité et, par conséquent, la surface de contact. L'élévation de température donnerait aussi une plus grande liberté d'action aux groupements actifs en ramollissant le catalyseur.

Les échangeurs d'ions dont nous nous sommes servis ont été toujours fraîchement régénérés. C'est nécessaire, car certains échangeurs d'anions exposés à l'air perdent de leur activité par absorption du gaz carbonique. Les échangeurs de cations sont généralement livrés sous leur forme sodée et la régénération s'impose.

Nous avons fait la régénération des échangeurs de la façon suivante :

On introduit, dans un baril de 10 litres, 5 litres d'échangeurs d'anions et on fait passer lentement 10 litres d'une solution de soude à 10 p. 100 en veillant à ce que les échangeurs soient toujours recouverts de liquide. Ensuite, on lave avec 20 litres d'eau ordinaire, puis 200 litres d'eau pure. A ce moment, il ne reste aucune trace d'alcalinité libre dans ce liquide. On traite de la même façon 5 litres d'échangeurs de cations, mais à la place d'une solution de soude on emploie une solution d'acide sulfurique à 10 p. 100. Le lavage des échangeurs de cations est beaucoup plus rapide et ne demande que 50 litres d'eau pure pour obtenir un effluent strictement neutre. On lave ensuite avec 10 litres d'alcool pour débarrasser la masse de l'échangeur de l'eau libre qu'elle contient. Cette déshydratation est relativement peu importante puisque dans le cas de la réaction de Knoevenagel ainsi que celle de Pechmann, il se forme chaque fois une molécule d'eau par molécule d'aldéhyde ou de cétone qui réagit.

Les produits de départ ont toujours été fraîchement distillés avant d'être employés.

L'ordre que nous nous sommes imposé dans les recherches portant

sur l'action des échangeurs d'ions sur la formation des dérivés homocycliques et hétérocycliques est le suivant :

1° La catalyse au moyen d'échangeurs d'anions des condensations d'une molécule d'aldéhyde sur deux molécules d'acétylacétate d'éthyle, cyanacétate d'éthyle et malonate d'éthyle pour aboutir aux dérivés bis, observés dans trois séries d'aldéhydes.

2° L'action comparée d'un échangeur d'anions seul, puis de son mélange avec un échangeur de cations. Nous avons étendu ce chapitre à l'étude de l'influence de la structure de l'aldéhyde mis en œuvre.

3° Nous nous sommes appliqué à étendre le champ de nos investigations à l'action de l'acétylacétate d'éthyle sur les phénols (réaction de Pechmann).

4° L'acétylacétone si proche de l'acétylacétate d'éthyle devait retenir notre attention dans ses condensations avec les aldéhydes ou les cétones.

5° L'étude de la réaction de Pechmann ne pouvait être complète et naturellement nous a conduit à revenir à une seconde réaction de Knoevenagel qui consiste à condenser l'acétylacétate d'éthyle sur les phénols ortho-carbonylés. Nous nous sommes donc penché sur le cas du phénol le plus simple, l'aldéhyde salicylique.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Méthode générale du travail.

Dans ce chapitre, nous avons employé la méthode suivante : elle consiste à faire réagir une molécule d'aldéhyde sur deux molécules de composé contenant au moins un hydrogène électropositif tel que l'acétylacétate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle et le malonate d'éthyle. Nous avons chauffé le mélange d'aldéhyde et d'ester à 100° C, deux heures à reflux et à flamme nue, en présence d'environ 10 p. 100 d'échangeurs d'anions (IR-4B), par rapport au poids des produits mis en œuvre. L'eau provenant de la condensation forme dans le ballon une phase surnageant au-dessus des liquides et, de ce fait, elle n'entre plus en réaction, mais sert à maintenir la température à 100° C. Notre choix des aldéhydes s'est fixé sur les trois suivants : l'hexanal (et l'heptanal), le benzaldéhyde et le furfural, représentant chacun une série différente.

§ 2. — **Hexanal et acétylacétate d'éthyle.** — Pendant le chauffage d'un mélange de 50 g d'hexanal, 130 g d'acétylacétate d'éthyle et 25 g d'échangeurs d'anions, on recueille environ 2 litres de gaz carbonique. Après refroidissement, on ajoute du trichloréthylène, on filtre pour éliminer les échangeurs et on distille. La distillation donne :

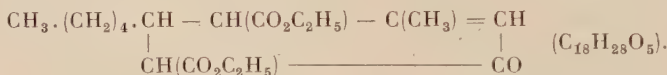
25 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés : $Eb_{760} = 170^{\circ}\text{--}180^{\circ}\text{ C.}$

18 g d'hexylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹³⁾ :



de constantes déjà connues : $Eb_{14} = 135^{\circ}\text{--}137^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{17} = 1,4620$.

45 g de méthyl-3 pentyl-5 dicarboxyéthyle-4,6 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹³⁾ :



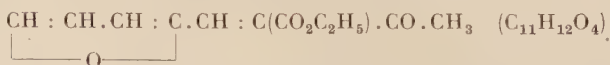
$Eb_{18} = 185^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{18} = 1,4830$.

P. M. (par oximation). Tr. = 320. — Calc. = 324 ; $d_{17}^{17} = 0,979$.

N. B. — Le gaz carbonique provenait de la décarboxylation partielle de l'acétylacétate d'éthyle qui se transformait en acétone et alcool.

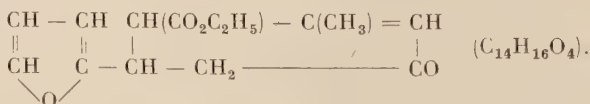
§ 3. — **Furfural et acétylacétate d'éthyle.** — Après avoir chauffé 96 g de furfural et 130 g d'acétylacétate d'éthyle en présence de 25 g d'échangeurs d'anions, on distille à pression ordinaire pour enlever l'acétylacétate d'éthyle qui n'a pas réagi. Le reste soumis à la distillation sous vide donne :

— 25 g de furfurylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹³⁾ :



de constantes connues : $Eb_{10} = 160^{\circ}\text{--}162^{\circ}\text{ C}$; $F = 61^{\circ}\text{ C.}$

— 34 g de méthyl-3 furyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹³⁾ :



Les constantes, déjà connues, sont les suivantes : $Eb_{10} = 197^{\circ}\text{ C}$; $F = 72^{\circ}\text{ C}$ (après une cristallisation dans l'éther de pétrole) ; son oxime $Eb_{13} = 195^{\circ}\text{ C}$ fond à $117^{\circ}\text{--}118^{\circ}\text{ C.}$

Nos essais montrent qu'il est possible d'obtenir les dérivés bis de l'acétylacétate d'éthyle, ou plutôt que, sous les conditions exposées, on obtient toujours un mélange de dérivé mono et de dérivé bis. La forma-

tion de ce dernier est toujours plus abondante. Dans chaque cas, les résultats sont semblables quoique différents si l'on considère que le produit bis peut perdre soit une molécule d'eau, soit une molécule d'eau et une molécule de gaz carbonique. Ainsi l'aldéhyde benzoïque donne une cétone cyclique hydroxylée et dicarboxyéthylée, l'hexanal fournit une cétone cyclique éthylénique dicarboxyéthylée, tandis que le furfural aboutit à une cétone cyclique éthylénique mono carboxyéthylée.

CHAPITRE II

Condensation des aldéhydes avec le cyanacétate d'éthyle.

Dans cette étude, il nous a paru intéressant d'étendre ce travail à l'action des aldéhydes sur le cyanacétate d'éthyle. Bien que de structure similaire à celle de l'acétylacétate d'éthyle, on verra que son comportement est différent.

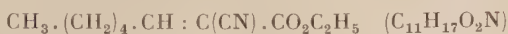
La formation des dérivés bis du cyanacétate d'éthyle se fait suivant l'équation :



Dans les condensations effectuées avec les aldéhydes aliphatiques et le furfural, nous avons obtenu facilement les dérivés bis. L'aldéhyde benzoïque ne donne que le dérivé mono.

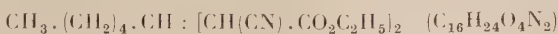
§ 1. — **Hexanal et cyanacétate d'éthyle.** — A partir de 14 g d'hexanal, 23 g de cyanacétate d'éthyle et 9 g d'échangeurs d'anions, on obtient :

6,5 g d'hexylidène cyanacétate d'éthyle (¹³) :



de constantes connues : $\text{Eb}_{16} = 142^\circ\text{--}144^\circ \text{ C}$; $n_D^{19} = 1,4555$.

2,5 g d'hexylidène dicyanacétate d'éthyle (¹³) :



de caractéristiques suivantes : $\text{Eb}_{16} = 193^\circ \text{ C}$; $n_D^{19} = 1,4680$.

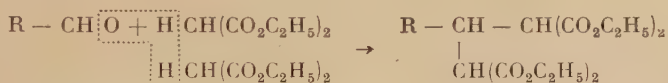
Anal. : Tr. p. 100 : N, 8,24. — Calc. : N, 9,08.

CHAPITRE III

Condensation des aldéhydes avec le malonate d'éthyle.

Depuis longtemps on avait remarqué que le malonate d'éthyle, avec les aldéhydes et les cétones principalement, fournissait le dérivé mono. Il nous a donc paru intéressant de comparer l'action des échangeurs d'anions avec celle des catalyseurs habituels préconisés par nos prédécesseurs. Il faut aussi noter que la structure de l'aldéhyde que l'on condense, a une influence sur l'orientation vers le dérivé mono ou le dérivé bis.

Les dérivés bis du malonate d'éthyle résultent de la réaction présentée par l'équation :



La condensation d'une molécule d'aldéhyde sur deux molécules d'ester se fait difficilement, de sorte que l'on n'obtient que des traces de dérivé bis dans la réaction avec l'aldéhyde aliphatique. L'aldéhyde benzoïque et le furfural ne fournissent que les dérivés mono.

§ 1. — **Heptanal et malonate d'éthyle.** — 57 g d'heptanal, 160 g de malonate d'éthyle et 22 g d'échangeurs d'anions donnent principalement de l'heptylidène malonate d'éthyle ⁽¹³⁾ :



$\text{Eb}_{10} = 152^0\text{--}160^0 \text{ C} ; n_D^{16} = 1,4500$

et 5 p. 100 du dérivé bis malonate d'éthyle ⁽¹³⁾ :



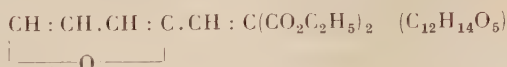
de constantes connues : $\text{Eb}_{11} = 195^0 \text{ C} ; n_D^{16} = 1,4525$.

§ 2. — **Aldéhyde benzoïque et malonate d'éthyle.** — Un mélange à partir de 12 g d'aldéhyde, 40 g de malonate d'éthyle et 5 g d'échangeurs d'anions, fournit 16 g de benzylidène mono malonate d'éthyle ⁽¹³⁾ :



de constantes connues : $\text{Eb}_{15} = 182^0\text{--}188^0 \text{ C} ; n_D^{20} = 1,5370$.

§ 3. — **Furfural et malonate d'éthyle.** — On chauffe pendant 4 heures, 12 g de furfural, 40 g de malonate d'éthyle et 5 g d'échangeurs d'anions. En distillant on obtient 4 g de furfurylidène malonate d'éthyle ⁽¹³⁾ :



dont les caractéristiques, déjà connues, sont les suivantes : $E_b = 163^\circ$ - 175° ; $F = 40^\circ \text{C}$.

Le produit cristallise dans l'éther de pétrole.

Conclusion de la première partie. — Les résultats de nos condensations effectuées en présence des échangeurs d'anions, sont identiques à ceux obtenus par Knoevenagel au moyen d'amines. On conçoit les avantages de cette méthode quand on sait que Knoevenagel, pour obtenir les dérivés mono, travaillait à des températures aussi basses que -15°C et que la durée des réactions allait de 24 heures à plusieurs jours, aussi bien pour les dérivés bis que pour les mono. Melvin et ses collaborateurs, en employant des échangeurs, mais avec une méthode différente, ne parlent pas d'obtention de dérivés bis.

Dans nos réactions, parmi les esters employés, l'acétylacétate d'éthyle s'est montré comme le plus actif dans la formation des dérivés bis, dans leurs formes les plus variées, suivant la série de l'aldéhyde mis en œuvre. Le changement opéré dans la molécule formée va en diminuant, du furfural, en passant par la série grasse, pour devenir presque inexistant dans le cas de l'aldéhyde benzoïque.

Puis vient le cyanacétate d'éthyle ne donnant pas de dérivés bis en série aromatique. L'activité du cyanacétate d'éthyle est donc déjà moins grande que celle de l'acétylacétate d'éthyle. Les conditions opératoires favorisent plutôt la formation des produits mono dont les rendements dépassent ceux des dérivés bis.

Le malonate d'éthyle enfin semble être le plus inerte dans la formation des dérivés bis ; cette formation n'a pu être observée qu'en série grasse. Seuls les aldéhydes aliphatiques peuvent réagir avec des rendements médiocres, dans la proportion moléculaire 1 : 2 avec l'ester malonique et il est bien probable que le résultat pourrait être amélioré à l'aide de quelques modifications de la méthode décrite dans ce travail. On peut cependant la considérer comme une base de départ susceptible d'être modifiée pour favoriser, soit la formation de dérivés mono, soit de dérivés bis.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Méthode générale du travail.

Pour approfondir l'étude de la formation des cétones cycliques éthyléniques carboxyéthylées obtenues dans les condensations des aldéhydes aliphatiques sur l'acétylacétate d'éthyle, nous avons entrepris les recherches portant sur l'action comparée des échangeurs d'anions (IRA-410) et celle du mélange d'échangeurs d'anions (IRA-410) et de cations (IRC-120).

Nous avons étudié l'influence du radical porteur de la fonction aldéhydique en employant comme aldéhyde de départ le propanal, le butanal, le méthyl-3 butanal (l'aldéhyde isoamylique de synthèse), l'heptanal.

Puis nous avons examiné l'action d'un échangeur d'anions fortement basique, contenant des groupements amino quaternaires. Cet échangeur a été fraîchement régénéré, non exposé à l'air, car il est susceptible de perdre avec le temps son activité par absorption du gaz carbonique de l'atmosphère.

Ensuite nous avons répété exactement le même travail dans les mêmes conditions, avec un mélange intime d'échangeurs fraîchement régénérés, d'anions et de cations. Ce dernier est un échangeur acide fort, fabriqué à partir du styrolène sulfoné polymérisé et dont les chaînes latérales sont renforcées (cross linking) par une addition de 1-2 p. 100 de divinyl benzène.

On peut supposer que l'action des échangeurs d'anions purs doit être différente de celle du mélange. Dans le premier cas, seule la basicité de l'échangeur agit, c'est-à-dire la condensation d'une molécule d'aldéhyde sur deux molécules d'ester doit être favorisée. Cette supposition se réalisera puisque l'échangeur d'anions nous fournira, sauf dans le cas de l'aldéhyde isoamylique où la ramification semble créer un empêchement, des rendements en cétones cycliques beaucoup plus élevés que dans le cas où on fait agir un mélange d'anions et de cations.

On notera que l'action des échangeurs de cations seuls ne forme que des traces de dérivé mono éthylénique. La réaction de décarboxylation de l'acétylacétate d'éthyle en cétone ordinaire prend le pas sur la réaction de condensation.

En pratique, la réaction se fait dans un ballon à deux tubulures, l'une d'elles est surmontée d'un réfrigérant ascendant, l'autre est occupée par un thermomètre. On chauffe à flamme nue de façon à obtenir une légère ébullition durant 16 heures. La température se maintient dans chaque cas entre 80°-90° C. Ceci provient probablement du mélange azéotropique eau et produits organiques mis en œuvre. Après 16 heures de chauffage, on filtre sur buchner, on extrait, des échangeurs, les produits qui s'y sont fixés par deux ou trois lavages à l'éther. On sèche sur sulfate de sodium, on distille directement à pression ordinaire le mélange; l'éther passe d'abord puis des traces d'aldéhyde qui n'ont pas réagi, ensuite, sous vide (20 mm), l'acétylacétate d'éthyle non transformé et enfin le dérivé mono et le dérivé bis. Les séparations demandent fréquemment deux et parfois trois distillations successives vu les points d'ébullition rapprochés de certains produits.

Toutes les condensations ont été effectuées à partir d'une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'acétylacétate d'éthyle en présence de 10 p. 100 par rapport au poids total des produits de départ, soit d'échangeurs d'anions, soit de mélange d'échangeurs d'anions et de cations.

CHAPITRE II

Action des échangeurs d'anions.

§ 1. — **Propanal.** — La réaction avec le propanal donne :

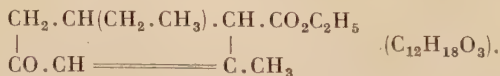
— 44 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $E_{b760} = 170^{\circ}-184^{\circ}$ C.

— 12 g de propylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹⁴⁾ :



de constantes connues : $E_{b11} = 104^{\circ}-106^{\circ}$ C ; $n_D^{20} = 1,4530$; $d_{17}^{17} = 1,0159$.
R. Tr. : 45,21. Calc. : 44,59.

— 75 g de méthyl-3 éthyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹⁴⁾ :



$E_{b12} = 152^{\circ}-158^{\circ}$ C ; $n_D^{20} = 1,4790$; $d_{17}^{17} = 1,0424$. R. Tr. : 57,11. Calc. : 58,38.

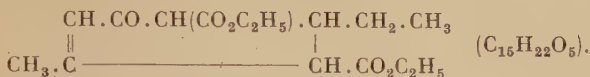
P. M. (par oximation). Tr. = 214. — Calc. = 210.

⁽¹⁴⁾ P. MASTAGLI et N. ANDRIC, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 792.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,6 ; H, 8,46 ; O, 22,88. — *Calc.* : C, 68,5 ; H, 8,5 ; O, 22,8.

(L'indice de réfraction est supérieur à celui du produit pur parce que, comme nous le verrons dans la préparation à partir du mélange d'anions et de cations, il est ici souillé de traces de dérivé dicarboxyéthylé).

— 7 g de méthyl-3 éthyl-5 dicarboxyéthyle-4,6 ène-2 cyclohexanone-1 (¹⁴) :



$\text{Eb}_{12} = 162^{\circ}\text{--}172^{\circ} \text{ C} ; n_{\text{D}}^{20} = 1,4830.$

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,74 ; H, 8,36 ; O, 26,14. — *Calc.* : C, 63,8 ; H, 7,8 ; O, 28,3.

§ 2. — **Butanal.** — La réaction avec le butanal donne :

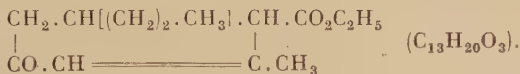
— 48 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $\text{Eb}_{760} = 175^{\circ}\text{--}184^{\circ} \text{ C}.$

— 34 g de butylidène acétylacétate d'éthyle (¹⁴) :



de constantes connues : $\text{Eb}_{12} = 113^{\circ}\text{--}118^{\circ} \text{ C} ; n_{\text{D}}^{18} = 1,4540 ; d_{17}^{17} = 0,9854.$
 R_{D} . Tr. : 50,56. *Calc.* : 49,09.

— 62 g de méthyl-3 *n*-propyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 (¹⁴) :



$\text{Eb}_{12} = 164^{\circ}\text{--}168^{\circ} \text{ C} ; n_{\text{D}}^{20,5} = 1,4765 ; d_{17}^{17} = 1,0303.$ R_{D} . Tr. : 61,35. *Calc.* : 60,79.

P. M. (par oximation). Tr. = 231. — *Calc.* = 224.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,65 ; H, 8,90 ; O, 21,60. — *Calc.* : C, 69,6 ; H, 8,9 ; O, 21,4.

§ 3. — **Heptanal.** — La réaction avec l'heptanal donne :

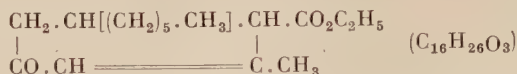
— 53 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $\text{Eb}_{760} = 173^{\circ}\text{--}185^{\circ} \text{ C}.$

— 73 g d'heptylidène acétylacétate d'éthyle (¹⁴) :



de constantes connues : $\text{Eb}_{12} = 147^{\circ}\text{--}153^{\circ} \text{ C} ; n_{\text{D}}^{19} = 1,4575 ; d_{17}^{17} = 0,9504.$
 R_{D} . Tr. : 64,82. *Calc.* : 62,98.

— 33 g de méthyl-3 *n*-hexyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 (14) :



de constantes connues : $\text{Eb}_{12} = 191^\circ\text{--}199^\circ \text{ C}$; $n_{\text{D}}^{21,5} = 1,4770$; $d_{17}^{17} = 0,9882$.
 R_D . Tr. = 76,00. Calc. = 74,60.

P. M. (par oximation). Tr. = 268. — Calc. = 266.

L'hydrogénation de ce dernier produit en présence de nickel de Raney nous a donné l'alcool correspondant de constantes suivantes :

$\text{Eb}_8 = 182^\circ\text{--}187^\circ \text{ C}$; $n_{\text{D}}^{18} = 1,4660$; $d_{17}^{17} = 0,9736$. R_D . Tr. : 76,79. Calc. : 76,60.

P. M. (indice de saponification). Tr. = 270. — Calc. = 270.

§ 4. — **Aldéhyde isoamylique.** — La réaction avec l'aldéhyde isoamylique ($\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$) donne :



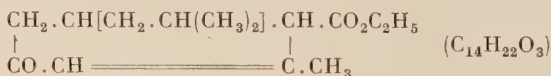
— 94 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $\text{Eb}_{760} = 170^\circ\text{--}184^\circ \text{ C}$.

— 70 g d'isoamylidène acétylacétate d'éthyle (14) :



de constantes connues : $\text{Eb}_8 = 118^\circ\text{--}122^\circ \text{ C}$; $n_{\text{D}}^{20,5} = 1,4525$; $d_{17}^{17} = 0,9794$.
 R_D . Tr. : 54,58. Calc. : 53,78.

— 22 g de méthyl-3 (méthyl-2 propyl)-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 (14) :

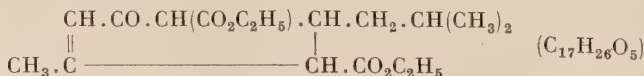


de constantes connues : $\text{Eb}_{10} = 168^\circ\text{--}174^\circ \text{ C}$; $n_{\text{D}}^{22} = 1,4760$; $d_{17}^{17} = 1,0275$. R_D . Tr. : 65,31. Calc. : 65,38.

P. M. (par oximation). Tr. = 254. — Calc. = 238.

(Comme dans le cas du propanal, l'indice est supérieur à celui qu'on obtient dans la préparation à partir du mélange anions et cations, parce que le produit est souillé de dérivé dicarboxyéthylé).

— 4 g de méthyl-3 (méthyl-2 propyl)-5 dicarboxyéthyle-4,6 ène-2 cyclohexanone-1 (14) :



de constantes connues : $\text{Eb}_{12} = 180^\circ\text{--}190^\circ \text{ C}$; $n_{\text{D}}^{20,5} = 1,4810$.

L'hydrogénation du dérivé mono carboxyéthylé en présence de nickel de Raney, nous a donné l'alcool correspondant déjà connu de constantes suivantes :

$Eb_8 = 153^{\circ}\text{--}158^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{12,5} = 1,4665$; $d_{17}^{17} = 0,9898$. R_D. Tr. : 67,77. Calc. : 67,41.

P. M. (indice de saponification). Tr. = 236. — Calc. = 242.

CHAPITRE III

Action du mélange d'échangeurs d'anions et de cations.

§ 1. — **Propanal.** — La réaction avec le propanal donne :

— 88 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $Eb_{760} = 170^{\circ}\text{--}184^{\circ}\text{ C}$.

— 24 g de propylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{11} = 101^{\circ}\text{--}106^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4520$.

— 30 g de méthyl-3 éthyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{10} = 150^{\circ}\text{--}156^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{20} = 1,4770$.

— 5 g de méthyl-3 éthyl-5 dicarboxyéthyle-4,6 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{11} = 164^{\circ}\text{--}180^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{20,3} = 1,4820$.

On remarque que l'indice de la cétone cyclique est plus bas que celui obtenu et décrit au chapitre II. C'est celui donné ici qui est à conserver, car l'action décarboxylante de l'échangeur de cations a éliminé l'impureté, c'est-à-dire le dérivé dicarboxyéthylé de la cétone.

§ 2. — **Butanal.** — La réaction avec le butanal donne :

— 46 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $Eb_{760} = 174^{\circ}\text{--}184^{\circ}\text{ C}$.

— 57 g de butylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{12} = 113^{\circ}\text{--}118^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{18,5} = 1,4535$.

— 44 g de méthyl-3 n-propyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{12} = 166^{\circ}\text{--}167^{\circ}\text{ C}$; $n_D^{20,5} = 1,4765$.

Pour être sûr que nous obtenions le même produit qu'avec les échangeurs d'anions, nous avons fait faire une analyse comparative qui nous a donné des résultats très proches.

§ 3. — **Heptanal.** — La réaction avec l'heptanal donne :

— 56 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $Eb_{760} = 175^{\circ}\cdot 184^{\circ}$ C.

— 78 g d'heptylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{12} = 150^{\circ}\text{--}151^{\circ}$ C; $n_D^{19} = 1,4575$.

— 12 g de méthyl-3 *n*-hexyl-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{12} = 190^{\circ}\text{--}196^{\circ}$ C; $n_D^{21,5} = 1,4770$.

§ 4. — **Aldéhyde isoamylique.** — La réaction avec l'aldéhyde isoamylique donne :

— 100 g d'acétylacétate d'éthyle récupérés. $Eb_{760} = 170^{\circ}\text{--}184^{\circ}$ C.

— 54 g d'isoamylidène acétylacétate d'éthyle ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{12} = 118^{\circ}\text{--}122^{\circ}$ C; $n_D^{21} = 1,4520$.

— 19 g de méthyl-3 (méthyl-2 propyl)-5 carboxyéthyle-4 ène-2 cyclohexanone-1 ⁽¹⁴⁾ :

$Eb_{12} = 167^{\circ}\text{--}172^{\circ}$ C; $n_D^{22} = 1,4740$.

Conclusion de la deuxième partie. — Il résulte de ces travaux que, dans tous les cas où la condensation se fait entre une molécule d'aldéhyde et deux molécules d'ester, il y a formation des dérivés bis, suivie automatiquement de cyclisation, pour aboutir par la décarboxyéthylation d'une seule fonction, à la cétone mono-carboxyéthyle. On trouve de bien faibles quantités de dérivés dicarboxyéthyles lorsque l'on traite le propanal et l'aldéhyde isoamylique. La durée des réactions n'était pas suffisamment longue pour permettre que la décarboxylation partielle transforme totalement les dérivés dicarboxyéthylés intermédiaires en dérivés mono-carboxyéthylés. Les expériences faites avec le butanal et l'heptanal n'ont fourni que des dérivés mono-carboxyéthylés.

En conclusion, l'échangeur d'anions semble favoriser pour les premiers termes des aldéhydes, la condensation d'une molécule d'aldéhyde sur deux molécules d'acétylacétate d'éthyle, pour aboutir aux cétones cycliques décrites. Pour les aldéhydes légers, propanal et butanal, les rendements en cétones sont élevés, 75 g pour le propanal et 62 g pour le butanal. A mesure que la chaîne s'allonge les rendements diminuent, 33 g pour l'heptanal. Si l'on fait agir un aldéhyde ramifié même en β (cas de l'aldéhyde isoamylique ou méthyl-3 butanal), le radical cause une baisse de rendement en cétone cyclique. Si l'on considère

l'action du mélange échangeurs anions cations, les rendements sont les meilleurs avec le propanal 30 g, le butanal 44 g, mais ils s'abaissent à 12 et 19 g pour l'heptanal et le méthyl-butanal.

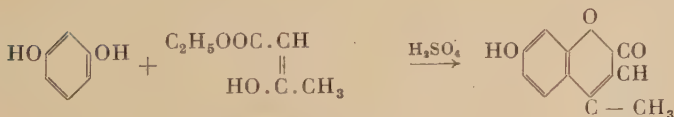
Il y a aussi une différence notable dans l'action des échangeurs d'anions et du mélange anions cations. Les condensations effectuées avec les échangeurs d'anions donnent des rendements supérieurs en dérivé bis aux rendements obtenus avec le mélange. Dans ce cas, les produits mono sont plus abondants. On peut en déduire que la présence des échangeurs de cations favorise la formation des produits linéaires et empêche celle des produits cycliques. En augmentant le pourcentage de l'un ou de l'autre on oriente la réaction vers le but désiré. Il faut se garder cependant d'employer un trop fort pourcentage d'échangeur de cations qui décarboxyle en acétoue ordinaire le réactif de départ, ce qui abaisse automatiquement le rendement.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

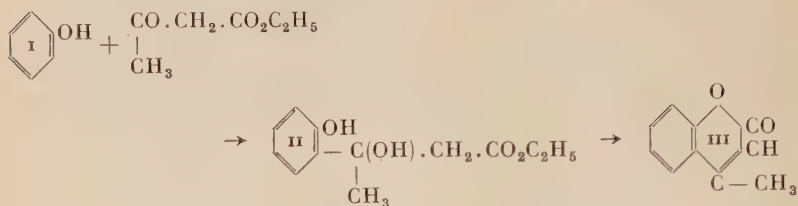
Introduction.

Comme on sait, la réaction de Pechmann consiste à faire réagir en présence d'acide sulfurique, soit un ester β -cétonique, soit de l'acide malique sur un phénol pour aboutir à des dérivés de la coumarine :



Les dérivés de la coumarine, que l'on obtient à partir de phénols et d'acétylacétate d'éthyle, sont des coumarines ou des hydroxy-coumarines substituées dans la chaîne latérale.

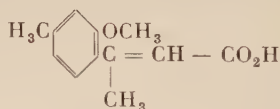
Selon Pechmann et Duisberg ⁽¹⁵⁾ la formation des coumarines passerait par un intermédiaire (formule II) :



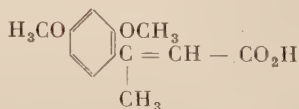
L'hydrogène actif de la molécule du phénol, en position ortho par rapport à l'hydroxyle, se déplace pour se fixer sur le carbonyle de l'ester β -cétonique en donnant ainsi, comme produit intermédiaire, l'ester β -hydroxy (II). La cyclisation se fait alors avec élimination d'une molécule d'eau et une molécule d'alcool éthylique.

Ahmad et Desai ⁽¹⁶⁾ ont montré que l'efficacité de telles condensations dépendait de l'activité de l'hydrogène en position ortho et aussi des substituants de l'ester β -cétonique. L'activité du phénol, généralement faible, est exaltée par la présence, en position méta par rapport à l'hydroxyle, de groupes donneurs des électrons tels que CH_3 , OH , OCH_3 , NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et les halogènes et elle baisse avec les groupes attirant des électrons comme NO_2 , SO_3H , CO_2H , COCH_3 , CN et CHO , ce qui est conforme à la règle d'Holleman.

Etudiant cette réaction, Robertson et collaborateurs ⁽¹⁷⁾ ont pris comme départ l'acide méthyl cinnamique substitué en ortho par un groupe méthoxy et en para par un simple méthyl dans le cas suivant :



et par un second groupe méthoxy selon la formule :



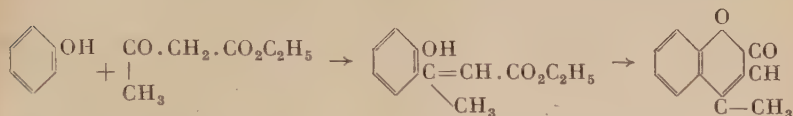
Par action de l'acide sulfurique on aboutit à la disparition du groupement méthyl et à la cyclisation en dérivé de la coumarine. Les expé-

⁽¹⁵⁾ H. PECHMANN et C. DUISBERG, *Ber. Chem. Gesells.*, 1883, **16**, 2119.

⁽¹⁶⁾ S. Z. AHMAD et R. D. DESAI, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1937, **6 A**, 6.

⁽¹⁷⁾ A. ROBERTSON, R. B. WATERS et E. T. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1681.

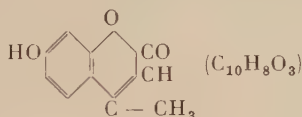
riences tendent à prouver que l'étape dans l'action de l'acétylacétate d'éthyle est bien un dérivé de l'acide cinnamique selon l'équation suivante :



Nous avons pensé qu'il était possible de remplacer l'acide sulfurique par un catalyseur solide, dans le cas précis par l'IRC — 120 — échangeur de cations. Les condensations de l'acétylacétate d'éthyle en présence d'échangeurs se font facilement avec la résorcine, le phloroglucine et le pyrogallol. Dans tous les cas, on obtient des dérivés correspondants de la coumarine. Les essais faits sur d'autres phénols, comme le phénol ordinaire, l'hydroquinone, l' α et β naphthol n'ont pas abouti.

CHAPITRE II

§ 1. — Préparation de la méthyl-4 hydroxy-7 coumarine ⁽¹⁸⁾ :



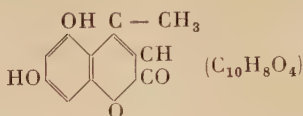
Dans un ballon à deux tubulures, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange de 11 g de résorcine, 13 g d'acétylacétate d'éthyle et 7,5 g d'échangeurs de cations et on chauffe 2 heures à 98° C. Après refroidissement, on précipite par addition d'eau, on filtre. Ce qui reste sur le filtre est dissous par l'alcool et, par une nouvelle filtration, libéré des échangeurs. En ajoutant de l'eau au filtrat, le produit reprécipite en fines aiguilles blanches contenant une molécule d'eau et fondant à 184°-186° C, après avoir perdu l'eau de cristallisation vers 110° C.

Le traitement peut être simplifié. Au lieu de précipiter immédiatement le produit, on peut aussi bien filtrer et au filtrat ainsi libéré des échangeurs, ajouter de l'eau et ensuite recristalliser le produit précipité dans l'alcool dilué.

Le rendement est de 1,1 g.

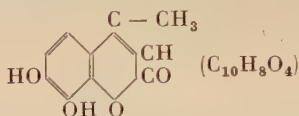
(18) P. MASTAGLI et N. ANDRIC, *Comptes rendus*, 1958, 246, 3079.

§ 2. — Préparation de la dihydroxy-5,7 méthyl-4 coumarine ⁽¹⁸⁾ :



On chauffe pendant 1,30 h, 10 g de phloroglucine, 10 g d'acétylacétate d'éthyle et 12 g d'échangeurs de cations à 92°-100° C. Le produit de condensation devient déjà solide à chaud. On ajoute alors de l'eau et on filtre. Les cristaux sont solubles dans l'alcool à chaud, ce qui permet la séparation des échangeurs. Dans la solution alcoolique, on retrouve 0,8 g de produit et dans l'alcool dilué 0,3 g en forme d'aiguilles blanches fondant à 290°-293° C.

§ 3. — Préparation de la dihydroxy-7,8 méthyl-4 coumarine ⁽¹⁸⁾ :

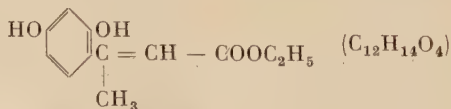


Après un chauffage de 2 h à 92°-100° C d'un mélange de 10 g de pyrogallol, 10 g d'acétylacétate d'éthyle et 6 g d'échangeurs de cations, on précipite le produit par l'eau, on filtre et on traite par l'alcool les cristaux mélangés aux échangeurs. La solution alcoolique diluée donne 0,1 g de produit en forme d'aiguilles grisâtres, qui fond à 233°-235° C.

§ 4. — **Conclusion.** — Les échangeurs de cations peuvent servir de catalyseur dans la réaction de Pechmann. Leur efficacité est pourtant amoindrie du fait, qu'en leur présence à chaud, une grande partie de l'acétylacétate d'éthyle subit la décarboxylation avant d'entrer en réaction avec le phénol et provoque ainsi la baisse du rendement.

Les trois produits obtenus par la méthode exposée sont de constantes déjà connues.

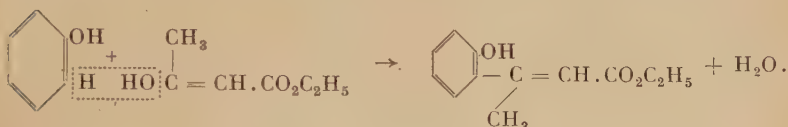
A noter qu'au cours d'essai à froid sur la résorcine, en présence d'échangeurs de cations, nous avons pu isoler le produit intermédiaire de la réaction, c'est-à-dire le dihydroxy-2,4 β-méthyl cinnamate d'éthyle ⁽¹⁹⁾ de structure suivante :



⁽¹⁹⁾ K. FRIES et W. VOLK, *Ann. der Chem.*, 1911, 379, 105.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,30 ; H, 5,49 ; O, 30,80. — *Calc.* : C, 64,8 ; H, 6,3 ; O, 28,8.

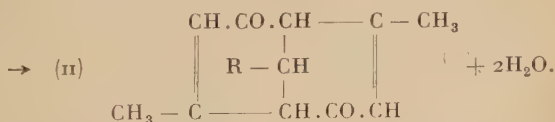
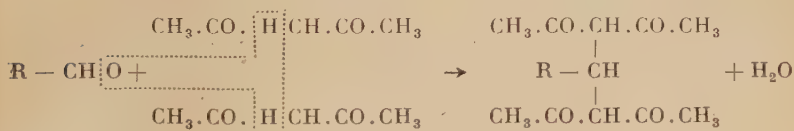
En conclusion de cette partie, il faut donc admettre qu'avec les échangeurs de cations on passe par l'ester éthylénique que Pechmann et Duisberg n'ont pas mentionné.



CHAPITRE III

Condensation à partir de l'acétylacétone.

L'acétylacétone est capable de donner, soit des dérivés mono, soit des dérivés bis dans les condensations avec un aldéhyde ou une cétone (I). Les dérivés bis sont susceptibles de se laisser cycliser à la suite d'élimination de deux molécules d'eau et de donner deux cycles (II).

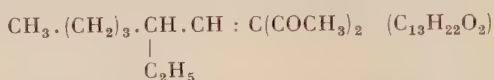


Nos essais ont porté, dans cette nouvelle condensation, sur sept produits : un aldéhyde aliphatique — l'éthyl-2 hexanal ; trois aldéhydes arylaliphatiques — l'aldéhyde cinnamique, l' α -amyl-cinnamique et l' α -amyl β -phényl propanal ; une cétone cyclanique — le cyclohexanone et deux cétones arylaliphatiques — l'acétophénone et l'ortho-hydroxy-propionophénone.

Seuls l'éthyl-2 hexanal et l'aldéhyde cinnamique ont réagi dans les conditions suivantes. On remarquera que dans chaque cas nous avons

été gêné par l'apparition d'huile incristallisable. Cette huile est une résine polymère de l'acétylacétone car elle se forme par l'action catalytique des échangeurs sur ce dernier produit.

§ 1. — Éthyl-2 hexylidène acétylacétone.



20 g d'éthyl-2 hexanal, 16 g d'acétylacétone, 11 g d'échangeurs d'anions (IR-4B) sont chauffés 4 heures à 105°-110° C, à reflux. La distillation donne 5 g de produit :

$E_b = 120^\circ\text{-}125^\circ\text{C}$; $n_D^{18} = 1,4760$.

P. M. (par oximation). Tr. = 214. — Calc. = 210.

$d_{17}^{17} = 0,9430$. R_D. Tr. : 62,84. Calc. : 61,46.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,13 ; H, 9,99 ; O, 18,20. — Calc. : C, 74,2 ; H, 10,4 ; O, 15,2.

§ 2. — Cinnamylidène acétylacétone ⁽²⁰⁾.



On chauffe 30 minutes à 100°-110° C, à reflux, 10 g d'aldéhyde cinnamique, 8 g d'acétylacétone et 5.4 g d'échangeurs d'anions (IR-4B). On reprend tout par le benzène, on filtre, on chasse le benzène par distillation et on ajoute de l'alcool, dans lequel le produit cristallise. Pour purifier les cristaux on les lave à l'alcool. On obtient des paillettes jaunes — 1,5 g, fusibles à 100°-102° C (constante déjà connue).

En conclusion de ce chapitre, on remarquera que l'acétylacétone ne fournit par catalyse avec les échangeurs que des dérivés mono. Nous n'avons donc obtenu aucune cyclisation ni aucune coupure de molécule comme ce fut le cas dans la première partie traitant des condensations obtenues à partir d'acétylacétate d'éthyle.

CHAPITRE IV

§ 1. — **Introduction.** — Ayant obtenu des résultats positifs dans les condensations des phénols sur l'acétylacétate d'éthyle, nous avons étendu cette réaction sur des phénols orthocarbonylés comme l'*o*-hydroxyacétophénone et l'*o*-hydroxypropiophénone. Nous passons ici de la réaction

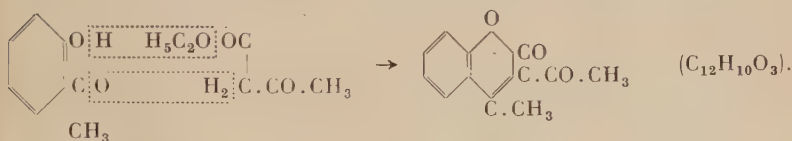
(²⁰) E. KNOEVENAGEL et A. HERZ, *Ber. Chem. Gesells.*, 1904, **37**, 4483.

dite de Pechmann à une autre condensation de Knoevenagel. A cet effet, nous avons employé un échangeur d'anions (IRA 410).

Les cétones phénoliques ont été préparées par nous-mêmes. Nous les avons faites à partir d'un mélange équimoléculaire de phénol et d'acide correspondant en présence de 20 p. 100 de $(C_2H_5)_2OBF_3$ par rapport au poids du mélange.

Comme cette méthode donnait des rendements faibles en cétone, nous en avons essayé une autre à partir d'un mélange équimoléculaire de phénol, d'acide et de $ZnCl_2$ avec un léger excès de phénol et un grand excès de $ZnCl_2$. Les rendements étaient supérieurs en présence de $ZnCl_2$. Dans les deux cas, on obtient un mélange de produits ortho et para carbonylés. Les produits ortho sont des liquides distillables, les produits para sont des solides dont les points d'ébullition sont très supérieurs.

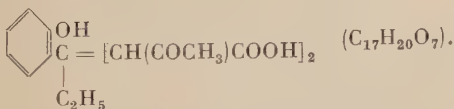
§ 2. — Préparation de la méthyl-4 acétyl-3 coumarine ⁽¹⁸⁾.



Un mélange de 8 g d'*o*-hydroxyacétophénone, 8 g d'acétylacétate d'éthyle et 5 g d'échangeurs, chauffé 4 heures à 100°-107° C, puis distillé plusieurs fois sous vide, donne comme résidu un solide représentant le produit de condensation. La cyclisation du produit doit se faire sans doute pendant la distillation, ce qui explique la nécessité de distillations répétées. On recristallise le résidu d'abord dans l'alcool dilué et ensuite plusieurs fois dans l'eau jusqu'à ce que l'on obtienne des cristaux blancs. Le produit cristallise en forme d'aiguilles blanches fondant à 97°-98° C. Le rendement est de 0,25 g.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,78 ; H, 5,22 ; O, 24,22. — Calc. : C, 71,2 ; H, 4,35 ; O, 23,76.

§ 3. — β -éthyl β -(hydroxyphényl-6) di-(α -acétyl-acide acétique) ⁽¹⁸⁾.



On emploie le même procédé que dans le cas précédent, mais à partir de 10 g d'*o*-hydroxypropiophénone, 10 g d'acétylacétate d'éthyle et 6 g d'échangeurs. Le produit est difficilement distillable. Il passe sous vide de 10 mm entre 130°-150° C en se solidifiant. Recristallisé dans l'alcool en aiguilles blanches, le produit fond à 102°-105° C. Il cristallise aussi

dans l'eau avec le même point de fusion. Il est soluble dans la soude étendue et peut être reprecipité par l'acide chlorhydrique. On obtient 0,6 g comme rendement.

P. M. (dosage de l'acidité) calculé pour deux fonctions acides. Tr. = 340.
— Calc. = 336.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 58,87 ; H, 5,0 ; O, 36,35. — Calc. : C, 60,7 ; H, 5,9 ; O, 33,3.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone cristallise dans l'alcool et fond à 236°-238° C en noircissant.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine donne l'oxime — une poudre blanche fondant à 191°-196° C. Elle aussi charbonne avant de fondre.

§ 4. — **Conclusion.** — L'*o*-hydroxyacétophénone réagit avec l'acétylacétate d'éthyle en proportion équimoléculaire comme les phénols, avec élimination d'une molécule d'eau et une molécule d'alcool éthylique. Comme on le sait, il existe pourtant une différence. L'eau provenant de la condensation n'a pas la même origine. Dans le cas d'un phénol, elle se forme à partir de l'hydrogène situé en position ortho par rapport à l'hydroxyle et de l'oxygène du carbonyle de l'ester acétylacétique, tandis que dans le cas d'une cétone ortho-phénolique, c'est l'oxygène du carbonyle de la cétone même qui s'unit à des hydrogènes mobiles de l'ester acétylacétique. En réagissant ainsi, l'*o*-hydroxyacétophénone aboutit au cycle de la coumarine et donne un dérivé acétylé de celle-ci.

L'*o*-hydroxypropiophénone se laisse condenser en proportion moléculaire 1 : 2 avec l'acétylacétate d'éthyle. Le produit de condensation est le dérivé bis acétylacétate d'éthyle qui ne se cyclise pas, mais subit la saponification et fournit un diacide. Ce résultat est intéressant car il montre avec évidence qu'un radical méthyl et un radical éthyl ont une action différente.

Les essais effectués avec les cétones phénoliques à chaîne latérale plus longue n'ont rien donné. Elles semblent être inertes et sortent de la réaction inchangées.

CHAPITRE V

Dans nos condensations précédentes, nous avons varié soit l'aldéhyde, soit la cétone, tandis que le composé contenant des hydrogènes actifs restait le même. Ici, au contraire, nous faisons réagir un seul aldéhyde, l'aldéhyde salicylique, sur différents composés du type de l'acétylacétate d'éthyle.

EMPLOI DE LA DIPROPYNYLCÉTONE POUR LA CARACTÉRISATION DES ACIDES AMINÉS (*)

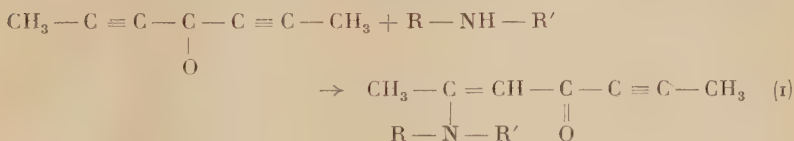
Par MICHELINE BROUST-BOURNAZEL

INTRODUCTION

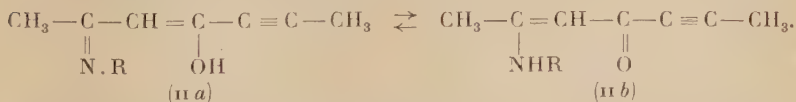
Depuis les travaux de Bowden (1), on sait que la liaison acétylénique dans les cétones α -acétyléniques est particulièrement réactive et fixe aisément les amines primaires et secondaires.

Mlle Chauvelier a étudié la réactivité des cétones α, α' -diacétyléniques en face de ces amines ; elle a pu montrer que l'une des triples liaisons est fortement activée et conduit dans des conditions douces (t° ambiante), à un produit d'addition (2).

Dans le cas d'amines secondaires, une seule structure semble possible. C'est celle de la cétone β -aminée, α -éthylénique, α' -acétylénique :



Par contre, pour les produits d'addition des amines primaires, une structure énolique paraît plus probable :



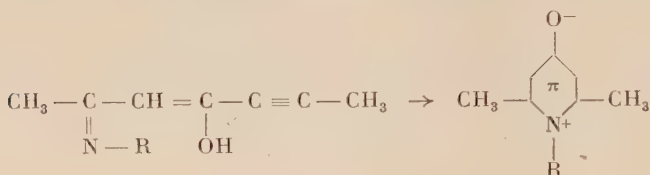
(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 mai 1957 devant la Commission d'examen.

(1) K. BOWDEN, E. H. BRAUDE, E. R. H. JONES et B. C. L. WEEEDON, *Journ. Chem. Soc.*, 1946, 45.

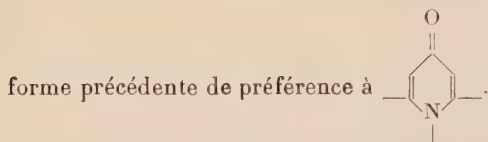
(2) J. CHAUVELIER, *Ann. Chim.*, 1948, 3, 395.

Cette réaction peut avoir lieu avec les amines grasses ou aromatiques. Cependant, les amines secondaires substituées par deux radicaux aromatiques, dont la basicité est très réduite (comme la diphenylamine), ne réagissent pas. Pour la même raison, l'urée et les amides ne donnent pas de composé d'addition avec les cétones α, α' -diacétyléniques.

En outre, le produit d'addition d'une amine primaire, chauffé à 150° , s'isomérise en une lutidone N-substituée :



Remarque. — Nous adopterons, pour représenter la lutidone, la



Pour les raisons que nous exposerons plus loin, il était particulièrement intéressant d'étudier le comportement des acides aminés en face des cétones diacétyléniques.

Une première tentative avait déjà été faite par Mlle Chauvelier ⁽³⁾, qui est arrivée aux conclusions suivantes :

a) Le glycolle libre ne semble pas réagir avec la dipropynylcétone. Cet échec peut probablement s'expliquer par le fait que la fonction amine des amino-acides a un caractère alcalin fortement atténué.

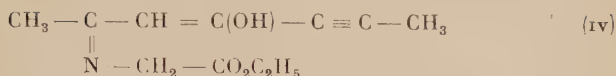
Ce résultat est en accord avec la remarque énoncée ci-dessus concernant la difficulté d'additionner les amines peu basiques sur la dipropynylcétone.

b) Pour renforcer le caractère alcalin de cette fonction amine deux solutions étaient possibles :

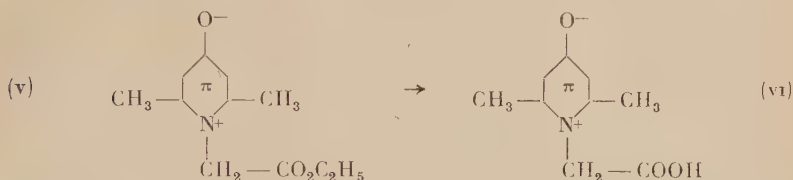
- 1° Salifier la fonction acide.
- 2° L'estérifier.

Conformément à cette hypothèse, le glycollate de sodium, comme le glycollate d'éthyle, peut donner des composés d'addition (III) et (IV) :

(3) J. CHAUVELIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 611.



Le composé d'addition du glycollate d'éthyle (iv) s'isomérise, dans les conditions habituellement choisies pour isomériser les adducts d'amines, en N-éthylcarboxyméthyl lutidone (v) dont la saponification par la soude fournit la N-carboxyméthyl lutidone (vi) :

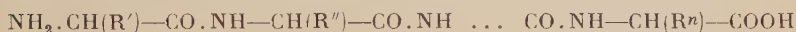


Par contre, il n'avait pas été possible d'obtenir dans ces conditions la transposition du composé d'addition du glycollate de sodium (iii).

Nos premiers essais ont eu pour objet l'étude de la transposition de ce sel.

Nous sommes parvenus, ainsi que nous l'exposerons plus loin, à réaliser, dans des conditions relativement douces, cette transposition.

D'après ces résultats, on pouvait espérer trouver une nouvelle méthode de détermination des amino-acides N-terminaux des chaînes polypeptidiques. En effet, considérons une telle chaîne :



et admettons qu'il soit possible de réaliser sur les groupements NH_2 libres, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un artifice, les réactions d'addition et de transposition que nous venons de rappeler. L'hydrolyse du produit final devrait donner des lutidones N-substituées correspondant aux amino-acides dont les groupements NH_2 sont libres dans la chaîne polypeptidique.

Il semblait possible de mettre en évidence et de différencier aisément ces substances par une méthode physico-chimique appropriée, telle que la chromatographie de partage.

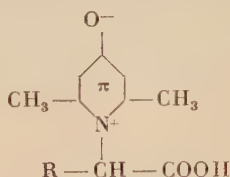
Par suite, on semblait avoir là une méthode élégante de détermination des acides aminés à groupements aminogènes libres, méthode qui aurait pu éventuellement compléter une méthode déjà connue : méthode de Sanger (4) ou méthode d'Edman (5).

(4) R. R. PORTER et F. SANGER, *Biochem. J.*, 1948, **42**, 287.

(5) E. O. P. THOMPSON, *J. Biol. Chem.*, 1954, **208**, 565.

Ce travail avait initialement pour but de mettre au point une telle méthode.

Cependant, en admettant que ce procédé soit réalisable, il nous fallait dans un premier temps réaliser la préparation des lutidones N-substituées, correspondant aux acides aminés naturels, afin que ces substances puissent éventuellement nous servir de référence lors de l'identification des produits d'hydrolyse dont il est question ci-dessus.



Nous avons donc étudié l'action de la dipropynylcétone sur les amino-acides. Nous sommes arrivés à la conclusion suivante :

— Les composés d'addition de la dipropynylcétone et des amino-acides ne possédant pas de chaîne latérale en α de l'azote conduisent facilement à des lutidones N-substituées par chauffage dans l'eau de leur sel de sodium ou par chauffage dans le xylène de leurs esters (glycocolle, β -alanine, acide ϵ -amino-caproïque).

— Par contre, les adducts d'acides possédant une chaîne latérale en α de l'azote ne s'isomérisent pas dans les conditions décrites.

Or, ce cas est, à l'exception du glycocolle, celui de tous les amino-acides naturels.

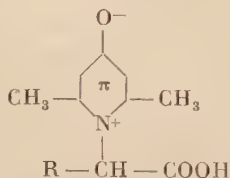
Ce fait est en accord avec la remarque suivante :

Parmi les amines étudiées par Mlle Chauvelier, l'une d'elles, l'isopropylamine $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ qui possède une chaîne latérale en α de



l'azote, n'a pu donner à N-isopropyl lutidone.

Dès lors, notre travail a eu pour objet de trouver une méthode de préparation des lutidones N-substituées:

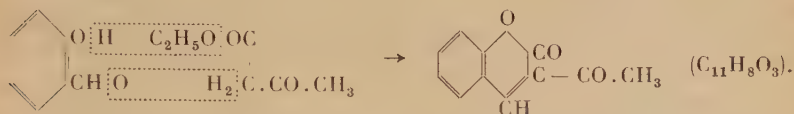


Nous sommes parvenus au résultat après de longues recherches :

1° Nous avons pu obtenir à l'état cristallin les adducts de la dipropynylcétone et des acides aminés, de leurs sels de calcium ou de leurs amides.

2° En présence d'un catalyseur basique : l'hydroxyde de triméthyl-

§ 1. — Aldéhyde salicylique et acétylacétate d'éthyle. Acétyl-3 coumarine ⁽¹⁸⁾.



Dans la réaction de l'aldéhyde salicylique et l'acétylacétate d'éthyle, en présence d'échangeurs d'anions (IRA-410), la condensation se fait à la suite de l'élimination d'une molécule d'eau, formée à partir de l'oxygène du groupe aldéhydique et des hydrogènes mobiles de l'ester acétylacétique. Ensuite, il y a élimination d'une molécule d'alcool éthylique et formation du cycle coumarinique, de sorte que la condensation aboutit à un dérivé acétylé de la coumarine, comme dans le cas de l'*o*-hydroxy-acétophénone.

Partie expérimentale. — On laisse un mois à la température ambiante un mélange de 12 g d'aldéhyde salicylique, 13 g d'acétylacétate d'éthyle et 12 g d'échangeurs. Les cristaux formés sont solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool à chaud d'où ils précipitent à froid, en aiguilles blanches, fondant à 118°-120° C. Le rendement est de 13,5 g.

Un autre essai, effectué à chaud, nous a donné un rendement beaucoup plus faible.

On chauffe, durant 3 heures à 75°-85° C, un mélange de 6 g d'aldéhyde, 6,5 g d'acétylacétate d'éthyle et 3,75 g d'échangeurs, on laisse refroidir et l'on filtre. Au bout de très peu de temps, le filtrat se solidifie si toutefois cela ne s'est pas déjà effectué pendant la filtration. On filtre encore une fois pour éliminer complètement le reste du liquide. On obtient un produit pur, en aiguilles blanches, par recristallisation dans l'eau ou dans l'alcool. Le rendement est de 1,1 g.

§ 2. — Aldéhyde salicylique et cyanacétate d'éthyle. — Une molécule d'aldéhyde salicylique réagit avec deux molécules de cyanacétate d'éthyle en présence d'échangeurs d'anions (IRA-410) pour donner le dérivé bis de ce dernier, le salicylidène dicyanacétate d'éthyle ⁽²¹⁾.



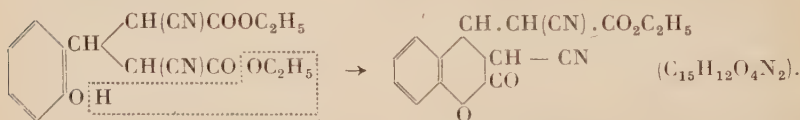
Partie expérimentale. — On fait un mélange de 5 g d'aldéhyde salicylique, 9,2 g de cyanacétate d'éthyle et 4 g d'échangeurs. On chauffe jusqu'à ce que la réaction soit amorcée en prenant soin d'agiter. La

(²¹) E. KNOEVENAGEL et R. ARNOT, *Ber. Chem. Gesells.*, 1904, **37**, 4496.

température monte à 65° C. Tout devient solide en 10 minutes. Après refroidissement, on ajoute de l'alcool dans lequel le produit est soluble à chaud, permettant ainsi la séparation des échangeurs et d'où il précipite à froid en cristaux blancs fusibles à 138°-140° C. Pour avoir le produit pur il suffit de deux cristallisations. De cette façon, on obtient 12,5 g comme rendement et de plus 0,9 g retiré de l'alcool en le diluant.

Le salicylidène dicyanacétate d'éthyle s'obtient aussi facilement à froid. Si on laisse en contact avec les échangeurs durant 16 heures les mêmes quantités de départ que dans l'essai à chaud, on a, après le même traitement, 13,7 g de produit.

En faisant la même condensation dans une solution alcoolique avec un chauffage prolongé, une partie du salicylidène dicyanacétate d'éthyle qui se forme d'abord, se cyclise à la suite de perte d'une molécule d'alcool éthylique et aboutit à la cyan-3 cyanacétate d'éthyle-4 dihydro-3,4 coumarine.



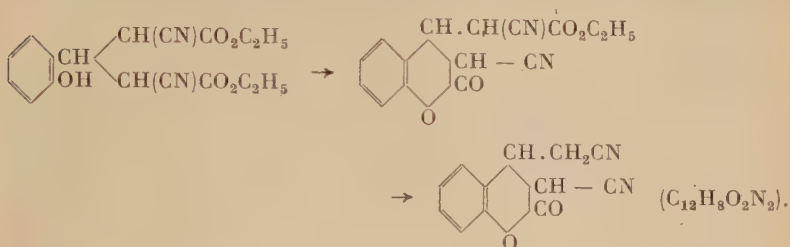
Partie expérimentale. — On chauffe 1 heure à l'ébullition un mélange de 10 g d'aldéhyde salicylique, 18,5 g de cyanacétate d'éthyle, 8 g d'échangeurs et 30 cm³ d'alcool absolu. Peu de temps avant d'interrompre le chauffage on remarque une formation abondante de cristaux. On ajoute encore 15 cm³ d'alcool, on chauffe et on filtre. Le premier précipité obtenu dans le filtrat est celui du disalicylidène dicyanacétate d'éthyle, dont le rendement s'élève à 14,5 g et après élimination duquel on a la précipitation de la cyan-3 cyanacétate d'éthyle-4 dihydro-3,4 coumarine colorée et fondant à 227°-230° C. Elle est lentement soluble dans l'alcool bouillant. On la précipite en diluant l'alcool par addition d'eau. *Rendement : 1 g.*

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,83 ; H, 4,63 ; O, 21,68 ; N, 10,02. — *Calc.* : C, 63,3 ; H, 4,1 ; O, 22,5 ; N, 9,8.

Dans le filtrat on retrouve encore 1 g de salicylidène dicyanacétate d'éthyle et au lavage des échangeurs à l'alcool à chaud 2 g, ce qui en tout fait 17,5 g.

Poursuivant l'étude de la condensation de l'aldéhyde salicylique nous avons pensé pouvoir réaliser un échange fonctionnel entre le radical éthyl et le radical salicyl. En fait, notre but principal n'a pas été atteint, c'est la réaction de décarboxylation qui s'est effectuée la

première en donnant la cyan-3 cyanméthylène-4 dihydro-3,4 coumarine selon le schéma suivant :

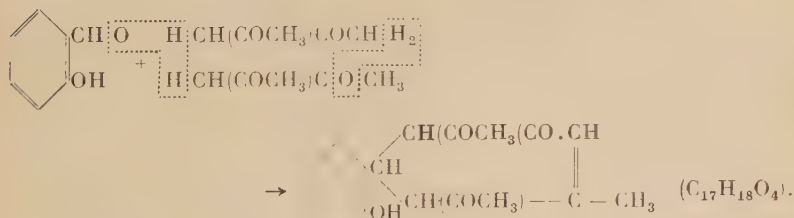


Partie expérimentale. — On chauffe un mélange de 5 g de salicylidène dicyanacétate d'éthyle, 2,5 g d'aldéhyde salicylique et 2,5 g d'échangeurs durant 30 minutes à 90°-105° C. Pendant le chauffage on observe la décarboxylation. Après refroidissement tout se prend en masse. On ajoute de l'alcool qu'on porte à ébullition ; on y dissout les produits qui ne sont pas entrés en réaction. Ce qui reste sur le filtre mélangé aux échangeurs est introduit dans dioxane, puis on chauffe jusqu'à ébullition et on filtre. Par refroidissement, il se forme de petites aiguilles, 0,5 g. Recristallisé dans le même solvant le produit fond à 305°-307° C.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,56 ; H, 3,79 ; O, 18,22 ; N, 9,11. — Calc. : C, 69,2 ; H, 3,8 ; O, 15,3 ; N, 11,5.

P. S. — Si on reprend par du benzène à la place d'alcool bouillant (comme nous l'avons fait dans un autre essai) on peut faire cristalliser par refroidissement de la solution, un faible pourcentage de produit intermédiaire, la cyan-3 dihydro-3,4 cyanacétate d'éthyle-4 coumarine.

§ 3. — **Aldéhyde salicylique et acétylacétone.** — Méthyl-3 (hydroxy-2 phényl)-5 acétyl-4,6 ène-2 cyclohexanone-1 :



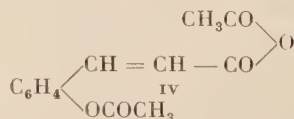
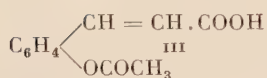
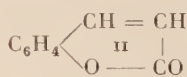
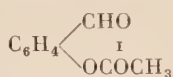
Deux molécules d'acétylacétone réagissent avec une molécule d'aldéhyde en présence d'échangeurs d'anions (IR-4B) et donnent à la suite

de l'élimination d'une molécule d'eau, le dérivé bis de l'acétylacétone. Le dérivé bis en perdant une molécule d'eau aboutit à un nouveau cycle.

Partie expérimentale. — 10 g d'aldéhyde salicylique, 8 g d'acétylacétone et 5,4 g d'échangeurs fournissent après chauffage de 1,25 h à 90°-100° C, une huile recouverte d'eau provenant de la condensation. On décante l'eau, on ajoute très peu de benzène afin de pouvoir filtrer, on chasse le benzène par distillation. Le reste se dissout dans l'alcool à chaud et précipite à froid en fines aiguilles blanches fusibles à 173°-176° C. Le rendement est de 0,1 g.

Anal. : Tr. p. 100: C, 71,10; H, 6,32; O, 23,26. — Calc. : C, 71,2; H, 6,2; O, 22,1.

§ 4. — **Aldéhyde salicylique et anhydride acétique.** — D'après Tiemann et Herzfeld ⁽²²⁾ lorsque l'on fait réagir l'aldéhyde salicylique sur l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, il se forme d'abord le dérivé acétylé de l'aldéhyde salicylique (I). La formation du cycle coumarinique peut s'expliquer par le passage par deux voies différentes, soit que l'acétylsalicylaldéhyde se cyclise à la suite de perte d'une molécule d'eau (II), soit qu'il entre d'abord en réaction avec une autre molécule d'acide acétique ou d'anhydride acétique libre pour donner l'acide *o*-acétyl-coumarinique (III) ou son anhydride (IV) qui se décomposent en acide acétique ou son anhydride et en coumarine :



En laissant réagir trois parties d'aldéhyde salicylique sur cinq parties d'anhydride acétique en présence de quatre parties d'acétate de sodium à chaud, les auteurs ont obtenu un mélange d'acide *o*-acétyl-coumarinique (III) et de coumarine (II).

Cet acide (III), chauffé au-dessus de son point de fusion, fournit une huile qui, reprise par l'éther, cristallise à l'évaporation pour donner des cristaux de coumarine.

Dans la préparation de la coumarine par catalyse au moyen d'échangeurs d'anions (IRA-410), nous avons pris de l'aldéhyde salicylique et de l'anhydride acétique, en proportion moléculaire 3 : 5, additionnés

⁽²²⁾ F. TIEMANN et H. HERZFELD, *Ber. Chem. Gesells.*, 1877, **10**, 284.

de 30 p. 100 d'échangeurs par rapport au poids total des produits de départ. Les mélanges ainsi faits, chauffés un certain temps ou laissés à la température ambiante, nous ont toujours donné comme produit final la coumarine à condition d'être distillés à pression ordinaire. Les distillations sous vide ne donnaient même pas de traces de coumarine. De là vient la certitude qu'en présence d'échangeurs il se forme d'abord un produit intermédiaire capable de donner le cycle coumarinique sous l'effet de chaleur. Nous avons réussi à isoler ce corps. Les résultats d'analyse nous ont montré qu'il s'agissait de l'acide *o*-acétyl-coumarinique (III), souillé vraisemblablement de traces de dérivé triacétylé de l'aldéhyde salicylique.

Préparation de la coumarine. — On chauffe 2 heures à 75°-80° C un mélange de 20 g d'aldéhyde salicylique, 18 g d'anhydride acétique et 14 g d'échangeurs. On laisse refroidir, on filtre, on lave les échangeurs à l'éther, on distille à pression ordinaire l'éther et sous vide l'acide acétique et l'aldéhyde qui n'a pas réagi, puis on continue la distillation de nouveau à pression ordinaire. La température monte alors jusqu'à 250° C sans s'arrêter. Il faut répéter la distillation encore une ou deux fois. Au lieu de faire plusieurs distillations, on peut aussi bien chauffer de sorte que la température ne dépasse pas 140° C. La coumarine reste dans le ballon en forme d'une huile épaisse qui cristallise au bout d'un certain temps. On dissout les cristaux dans l'alcool à chaud, on filtre, on laisse refroidir et on filtre encore une fois pour éliminer les impuretés restantes. La cristallisation se fait dans les meilleures conditions en évaporant la solution alcoolique sur un verre de montre. Mais on peut aussi dissoudre les cristaux dans l'éther qui est plus volatil que l'alcool. Le produit est finalement purifié par une dernière cristallisation dans l'éther de pétrole ou bien plus simplement dans l'eau chaude. La cristallisation effectuée par l'eau donne de fines aiguilles blanches fondant à 65° C. Le rendement est de 4 g.

On récupère 14 g d'acide acétique et 10 g d'aldéhyde salicylique. On trouve 1 g de résine.

Un essai analogue à froid, après 16 heures de contact avec les échangeurs donne vers 3 g de coumarine.

CONCLUSIONS

Dans nos recherches sur l'action des échangeurs d'ions dans la réaction de Knoevenagel nous avons prouvé que les échangeurs d'anions étaient des catalyseurs actifs des condensations des aldéhydes ou des cétones sur les composés contenant des hydrogènes mobiles, tels que l'acétylacétate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle, le malonate d'éthyle et l'acétylacétone.

Les échangeurs d'anions, considérés comme des bases solides contenant des groupements aminés, jouent le même rôle que les amines ordinaires. Leur action est moins brutale et conduit rarement à des résinifications des produits mis en œuvre.

Les procédés de Knoevenagel et des autres auteurs requéraient plusieurs jours de réaction. Avec les échangeurs les délais sont ramenés à quelques heures. Certaines réactions ont pu être faites à froid et rapidement par simple contact.

Les méthodes d'extraction employées sont beaucoup plus simples que celles de Knoevenagel. Parfois Knoevenagel était forcé de passer par trois stades, supposant l'isolement des produits intermédiaires, étant donné qu'il employait successivement des catalyseurs basiques et acides. Avec les échangeurs, nous avons pu réaliser les stades successifs d'un seul jet sans isoler le produit intermédiaire, parce qu'ici nous pouvions mélanger catalyseurs acides et basiques sans neutraliser l'action des premiers par celle des seconds.

Nous pouvons dire :

1° Que les échangeurs d'anions sont capables de servir de catalyseurs, non seulement dans la préparation des dérivés mono de l'acétylacétate d'éthyle et des produits analogues, mais de même dans la préparation des dérivés bis de ces corps.

Dans les réactions effectuées avec l'acétylacétate d'éthyle les dérivés bis se forment dans les trois séries (aliphatique, aromatique et hétérocyclique avec un O). L'influence du radical est la suivante : le radical benzyle tend à stabiliser la molécule formée qui ne se décarboxyle ni ne se déshydrate en présence d'échangeurs. Le radical furyle dans les mêmes conditions permet une décarboxylation et une déshydratation. Le radical aliphatique ne laisse subir à la molécule que la déshydratation.

Dans tous les cas on trouve également des dérivés monoéthyléniques mais en quantités inférieures.

Avec le cyanacétate d'éthyle, les dérivés bis se forment dans la série grasse et dans la série hétérocyclique mais pas dans la série aromatique. Les dérivés mono que l'on obtient en même temps sont ici plus abondants.

Le malonate d'éthyle, si on considère la formation du dérivé bis, est moins actif que l'acétylacétate d'éthyle et le cyanacétate d'éthyle. Dans ce cas, on n'observe aucune formation de dérivés bis ni en série aromatique, ni en série hétérocyclique. Seul l'aldéhyde aliphatique fournit des traces de dérivé bis malonate d'éthyle.

2° Qu'il est possible d'orienter la condensation, soit vers la formation des dérivés mono, soit des dérivés bis, à l'aide d'échangeurs de cations. Dans les condensations effectuées, soit en présence d'échangeurs d'anions seuls, soit en présence d'un mélange d'échangeurs d'anions et de cations, on obtient des mélanges de dérivés mono et bis.

Les rendements des dérivés bis ou des cétones cycliques sont beaucoup plus élevés avec les échangeurs d'anions qu'avec un mélange d'anions et de cations.

Les rendements en cétones cycliques varient dans les deux cas de la même façon, en fonction de l'aldéhyde employé. Ils sont plus élevés dans le cas des aldéhydes légers, propanal et butanal, mais baissent dans celui d'un aldéhyde à longue chaîne comme l'heptanal et d'un aldéhyde ramifié même en β comme l'aldéhyde isoamylique.

3° Qu'il est possible de remplacer l'acide sulfurique dans la réaction de Pechmann par les échangeurs de cations forts acides. Les échangeurs de cations forts sont des dérivés sulfonés. Leur effet à chaud est donc le même que celui de l'acide sulfurique. La résorcine, le phloroglucine et le pyrogallol donnent sous l'action des échangeurs avec l'acétylacétate d'éthyle des dérivés correspondants de la coumarine des hydroxy-coumarines substituées dans la chaîne latérale. Une partie de l'ester acétylacétique subit pendant la réaction la décarboxylation, baissant ainsi les rendements en dérivés coumariniques.

4° Que l'acétylacétone réagit en présence des échangeurs d'anions à chaud avec l'aldéhyde cinnamique et l'éthyl-2 hexanal, en donnant les dérivés mono. Dans le cas des autres aldéhydes ou cétones (arylaliphatiques, cyclaniques) il ne se forme qu'un produit de résinification de l'acétylacétone.

5° Qu'il est possible de faire des condensations des cétones orthophénoliques sur l'acétylacétate d'éthyle en présence des échangeurs d'anions à chaud. L'*o*-hydroxyacétophénone réagit de façon à donner le cycle coumarinique, tandis que l'*o*-hydroxypropiophénone fournit un diacide où il n'y a aucune cyclisation. La cétone orthophénolique plus lourde (orthobutyrophénone) semble rester inerte dans les mêmes conditions.

6° Que l'aldéhyde salicylique se laisse condenser sur l'acétylacétate d'éthyle sous l'action des échangeurs d'anions déjà à froid pour donner de l'acéto-coumarine. La même réaction se fait à chaud en quelques heures avec un rendement plus bas.

7° Que l'aldéhyde salicylique réagit avec le cyanacétate d'éthyle en présence des échangeurs d'anions à froid, ainsi qu'à chaud, en aboutissant au dérivé bis du cyanacétate d'éthyle. Les rendements, dans les deux cas, sont équivalents.

8° Que la même condensation effectuée dans une solution alcoolique à chaud donne, en plus du salicylidène dicyanacétate d'éthyle, la cyan-3 dihydro 3,4 cyanacétate-4 coumarine. Le chauffage prolongé dans l'alcool transforme donc le dérivé bis (salicylidène dicyanacétate d'éthyle) en un produit cyclique.

9° Que le salicylidène dicyanacétate d'éthyle sous l'effet de la chaleur en présence d'échangeurs d'anions subit une cyclisation et une décar-

boxylation pour aboutir à la cyan-3 cyanméthylène-4 dihydro-3,4 coumarine.

10° Que l'aldéhyde salicylique donne sous l'action des échangeurs d'anions, avec l'acétylacétone, le méthyl-3 (hydroxy-2 phényl)-5 acétyl-4,6 ène-2 cyclohexanone-1.

11° Que l'aldéhyde salicylique fournit avec l'anhydride acétique en présence d'échangeurs d'anions la coumarine.

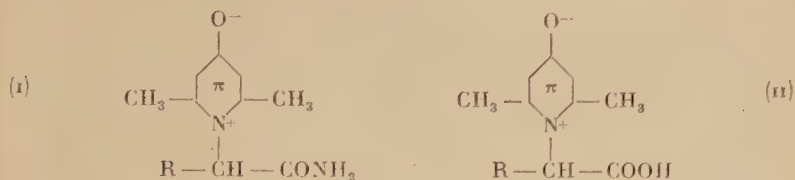
*(Laboratoire de chimie organique
de l'Institut Catholique.)*

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4174. — 12-1960

benzylammonium, et aux environs de 150°, les adducts de la dipropynylcétone et des amides des amino-acides naturels s'isomérisent en lutidones (i) :



qui par hydrolyse conduisent aux lutidones cherchées (ii).

Ce procédé nous a également permis d'isomériser en N-isopropyl lutidone l'adduct de l'isopropylamine, qui, jusque-là, n'avait pu être cyclisé.

Enfin, nous l'avons appliqué avec succès à des dipeptides et, après hydrolyse, nous avons détecté la lutidone correspondant à l'acide N-terminal, par photographie en lumière ultraviolette d'un chromatogramme de partage.

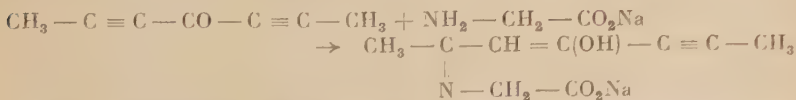
Toutefois, malgré ces résultats, il semble que l'application de cette méthode à la détection d'acides aminés N-terminaux dans les longs peptides doive exiger encore de longues recherches.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE PREMIER

Étude des produits d'addition de la dipropynylcétone avec les α -amino-acides et leurs dérivés.

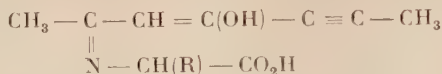
1° Mlle Chauvelier a montré que si l'on traite une solution de glycolate de sodium par la quantité équimoléculaire de dipropynylcétone, le sel de sodium du produit d'addition du glycolle et de la cétone diacétylénique, peu soluble, précipite :



Nous avons tenté de généraliser cette réaction en l'étendant aux autres amino-acides.

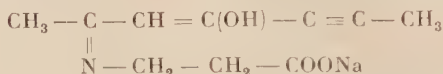
Les sels de sodium des adducts, dans la plupart des cas, sont beaucoup plus solubles que celui du glycolle. Il est cependant possible,

par acidification prudente du milieu, de séparer les adducts sous leur forme acide :



Les produits ainsi obtenus sont en général bien cristallisés, mais peu stables ; ils se décomposent facilement si l'on essaie de les recristalliser et se conservent difficilement.

Seule la β -alanine a fourni un produit d'addition cristallisé sous forme de sel de sodium :



2° Nous avons obtenu à l'état cristallin les composés d'addition de la cétone et des sels de calcium d'amino-acides.

3° Pour des raisons que nous exposerons plus loin, nous avons été amenés à étudier la condensation de la dipropynylcétone avec, d'une part, les esters, d'autre part, les amides des α -amino-acides.

Avec les esters la réaction s'est révélée difficile ; nous n'avons pu obtenir d'adduct cristallisé.

Par contre, avec les amides des amino-acides que nous avons étudiés, nous avons obtenu aisément des substances bien cristallisées plus stables que les adducts d'amino-acides.

Remarque. — Tous ces dérivés d'addition possèdent en commun la propriété suivante :

Le perchlorure de fer, très dilué, additionné à la solution aqueuse de quelques milligrammes de l'adduct, donne un précipité brun violet qui se dissout en milieu chlorhydrique pour donner une coloration rouge.

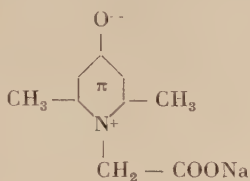
Cette propriété, que possèdent également les énols, postule en faveur de la forme émol du composé d'addition.

CHAPITRE II

Étude de la transposition des adducts d'amino-acides ou de leurs sels.

A. — Étude de la transposition dans le cas de l'adduct du glycocollate de sodium. — Mlle Chauvelier a montré que l'adduct du glycocollate de sodium ne peut être transposé par chauffage prolongé dans un solvant non polaire tel que le xylène, dans lequel les composés d'amines primaires se transposent aisément.

Cependant, nous avons constaté que, par simple chauffage en milieu aqueux, l'adduct du glycollate de sodium se transpose en sel de sodium de la N-carboxyméthyl lutidone :



Par acidification du milieu, la N-carboxyméthyl lutidone est obtenue avec un rendement de 30 à 40 p. 100.

Identification. — L'acide ainsi obtenu a été identifié avec le produit obtenu par Mlle Chauvelier :

- a) par l'analyse centésimale ;
- b) par le point de fusion (peu net, décomposition),
- c) par chromatographie de partage sur papier,
- d) par l'examen des spectres d'absorption ultraviolette.

B. — Influence du pH. — Au cours de cette transposition, nous avons été amenés à faire l'observation suivante :

La solution aqueuse est initialement à un pH voisin de la neutralité. Au cours du chauffage, le pH devient alcalin.

Cette observation nous a amenés à étudier systématiquement l'influence du pH sur la transposition en milieu aqueux.

Les essais ont été effectués en utilisant une méthode spectrophotométrique.

En effet, la N-carboxyméthyl lutidone présente, en lumière ultra-violette, un maximum d'absorption aux environs de 2 620 Å, qui ne varie pratiquement pas pour des pH compris entre 4,5 et 10,5.

Pour les mêmes pH, la solution de l'adduct est relativement peu absorbante (les pH étant mesurés immédiatement après la mise en solution), en sorte qu'il est aisé de mettre en évidence la formation de N-carboxyméthyl lutidone.

Les essais ont été poursuivis en chauffant une solution tamponnée du composé d'addition pendant 6 heures, en tube scellé, au pH choisi.

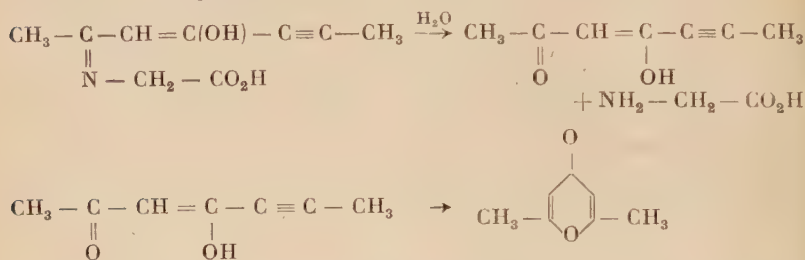
On a chauffé dans les mêmes conditions des solutions de concentration égale de N-carboxyméthyl lutidone.

A la fin du chauffage, les spectres d'absorption des différentes solutions ont été comparés.

Les résultats sont les suivants :

a) *pH* acide (4,9) (solution de phosphate monopotassique). — Après chauffage, on voit apparaître une bande située à 2 500 Å qui ne peut certainement pas être attribuée à la présence de N-carboxyméthyl lutidone.

Nous avons pensé que ces bandes pouvaient être dues à la présence de diméthyl-2-6 pyrone, pouvant résulter de l'hydrolyse de l'adduct suivie de la transposition du produit formé.



Dans le but de contrôler cette hypothèse, nous avons confronté le spectre de la solution obtenue après chauffage avec celui d'une solution de diméthylpyrone chauffée dans les mêmes conditions.

L'examen des courbes semble confirmer notre hypothèse.

C'est pourquoi dans tous les essais qui ont suivi, en plus des tubes contenant, d'une part, l'adduct, d'autre part, la N-carboxyméthyl lutidone, nous avons chauffé dans les mêmes conditions un tube de 2-6-diméthylpyrone (Planche I).

b) *pH* = 7,3 (solution de phosphates monopotassique et disodique) (Planche II). — La formation de pyrone est prépondérante.

c) *pH* = 9,2 (solution de phosphate disodique) (Planche III). — Même conclusion que pour *pH* = 7,3.

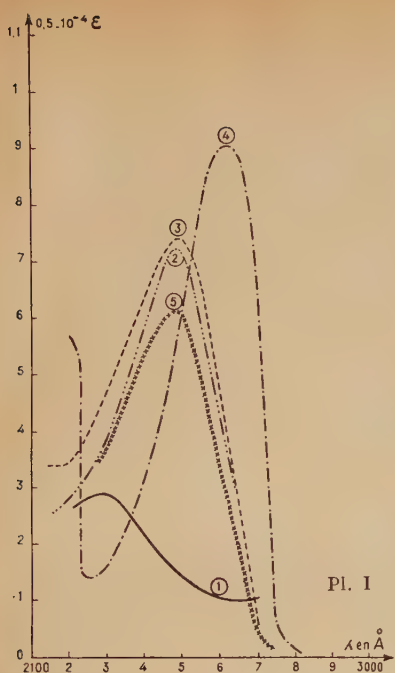
d) *pH* = 10,5 (solution soude-acide borique).

La formation de N-carboxyméthyl lutidone est prépondérante.

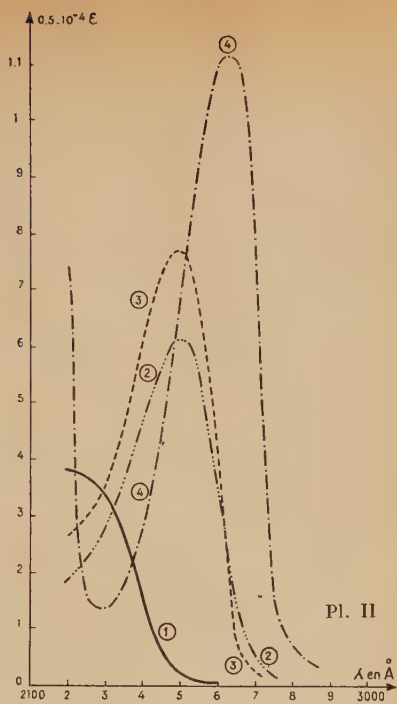
Le spectre de la solution de pyrone après chauffage de celle-ci est modifié mais ne peut être confondu avec celui d'une lutidone N-substituée (Planche IV).

CONCLUSION. — Un *pH* nettement alcalin paraît donc favorable à la transposition (Planche V)

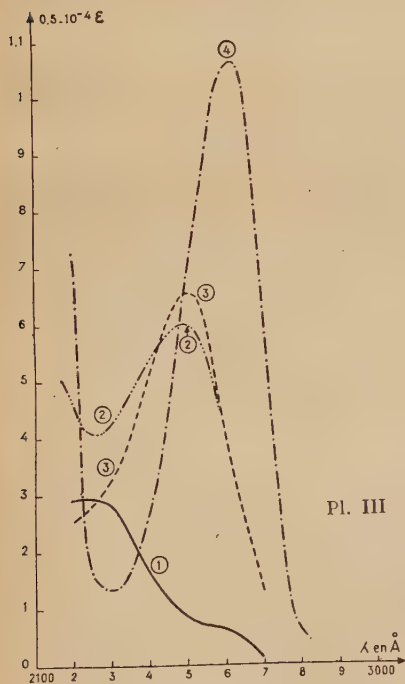
REMARQUES. — I. A *pH* = 4,9, la solution de l'adduct, abandonnée 48 heures à la température ordinaire, montre un spectre d'absorption identique à celui de la même solution chauffée dans les conditions précédemment décrites.



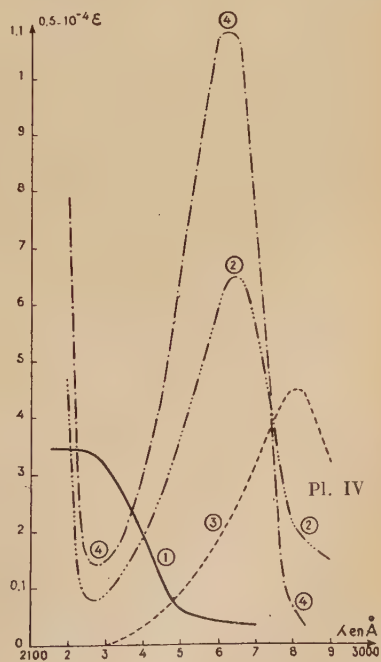
Pl. I



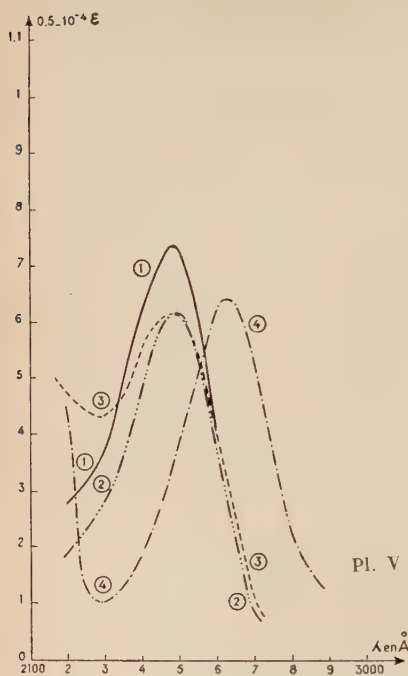
Pl. II



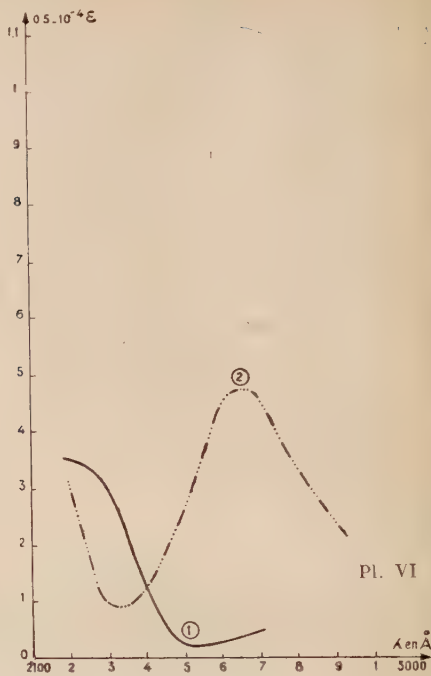
Pl. III



Pl. IV



Pl. V



Pl. VI

PLANCHE I. — Courbes d'absorption en U.-V.

1. Solution de l'adduct du glycolle avant chauffage : $pH = 4,8$.
2. Solution de l'adduct du glycolle après chauffage.
3. Solution de pyrone après chauffage.
4. Solution de N-carboxyméthyl lutidone après chauffage.
5. Solution de l'adduct du glycolle avant chauffage mais 48 heures après dissolution.

PLANCHE II. — Courbes d'absorption en U.-V.

1. Solution de l'adduct du glycolle avant chauffage : $pH = 7,3$.
2. Solution de l'adduct du glycolle après chauffage.
3. Solution de pyrone après chauffage.
4. Solution de N-carboxyméthyl lutidone après chauffage.

PLANCHE III. — Courbes d'absorption en U.-V.

1. Solution de l'adduct du glycolle avant chauffage : $pH = 9,2$.
2. Solution de l'adduct du glycolle après chauffage.
3. Solution de pyrone après chauffage.
4. Solution de N-carboxyméthyl lutidone après chauffage.

PLANCHE IV. — Courbes d'absorption en U.-V.

1. Solution de l'adduct du glycolle avant chauffage : $pH = 10,5$.
2. Solution de l'adduct du glycolle après chauffage.
3. Solution de pyrone après chauffage.
4. Solution de N-carboxyméthyl lutidone après chauffage.

Il semble donc que, pour ce pH , l'hydrolyse en γ -pyrone se produise même à froid.

Nous n'avons pas observé de phénomène identique pour les autres pH .

II. Les courbes qui suivent représentent la variation du coefficient d'extinction moléculaire en fonction de la longueur d'onde.

$$\Sigma = \frac{1}{lc} \log \frac{I_0}{I}$$

$$c \neq 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ N.}$$

C. — Cas des autres acides aminés. — a) Acides α -aminés. — Nos premiers essais ont porté sur le produit d'addition de l' α -*dl*-alanine et de la dipropynylcétone.

En milieu tamponné à $pH = 10,5$ et dans des conditions que nous avons précisées précédemment au sujet de l'adduct du glycolle, il est possible de mettre spectrographiquement en évidence l'apparition d'un produit, dont le maximum d'absorption en ultraviolet correspond à celui d'une lutidone N-substituée.

Cependant ce maximum est peu accentué (voir Planche VI) et, malgré des essais répétés, il ne nous a pas été possible d'isoler des quantités appréciables de N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone.

Des essais sur l'adduct obtenu à partir de la méthionine et de la dipropynylcétone ont conduit au même échec.

Des essais pour transposer le produit d'addition acide de la méthionine par chauffage en milieu xylénique ont montré qu'une proportion relativement importante (de l'ordre de 30 p. 100) subit dans ces conditions une décarboxylation.

En résumé, tous nos essais pour effectuer une transposition directe des adducts des α -amino-acides se sont soldés par un échec.

Deux hypothèses permettaient d'expliquer cet échec :

1° Les adducts sont trop fragiles et se décomposent dans les conditions de l'expérience.

PLANCHE V. — Courbes d'absorption en U.-V. de solutions de l'adduct du glycolle chauffées dans des solutions-tampons de pH différents.

1. $pH = 4,8$. 2. $pH = 7,3$. 3. $pH = 9,2$. 4. $pH = 10,5$.

PLANCHE VI. — Courbes d'absorption en U.-V

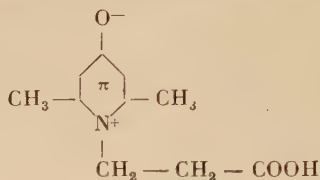
1. Solution de l'adduct de l'alanine avant chauffage : $pH = 10,5$.
2. Solution de l'adduct de l'alanine après chauffage.

2° La présence d'un radical en α de l'amine amène un « encombrement » qui gêne la réaction de transposition.

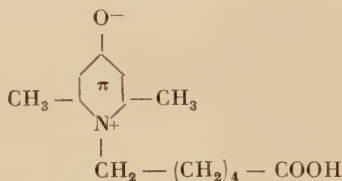
La seconde de ces hypothèses paraît être confirmée par les essais suivants :

b) Cas de β - et ϵ -amino-acides. — Contrairement à ce que nous avons observé pour l' α -alanine, nous avons pu très aisément réaliser la transposition des produits d'addition du sel de sodium de la β -alanine et de la dipropynylcétone.

Nous avons ainsi obtenu la N-carboxyéthyl lutidone :



De même, dans ces conditions, l'adduct de l'acide ϵ -amino-caproïque a fourni la N-carboxypentyl lutidone :



En conclusion, l'ensemble de ces essais permet de montrer que le facteur stérique a une grande importance dans les phénomènes de transposition étudiés.

Cependant, ce facteur ne doit pas conditionner à lui seul la réussite de l'opération.

Il est en effet possible qu'en raison de leur faible stabilité, les composés d'addition des amino-acides subissent une dégradation profonde au cours du chauffage.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons, d'autre part, constaté que les adduits des amides d' α -amino-acides sont remarquablement stables, comparés à ceux de ces mêmes amino-acides sous leur forme libre.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de la transposition des adduits d'amides d' α -amino-acides.

Cette étude s'est montrée fructueuse et nous a permis par ce moyen détourné de préparer les lutidones N-substituées, que nous n'avions pu obtenir jusque-là.

CHAPITRE III

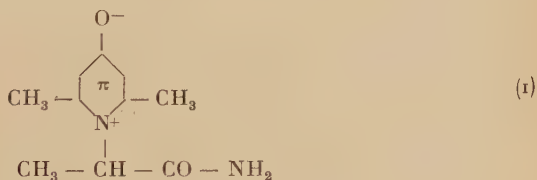
Étude de la transposition des adducts des amides
d'acides α -aminés.

A. — Cas de l'adduct de l'alanylamide. — Nous avons étudié systématiquement l'étude du chauffage de ce produit d'addition dans des solvants à points d'ébullitions croissants.

Ainsi, nous l'avons chauffé durant 4 heures, à reflux, dans les solvants suivants : eau, dioxane (éb. 100°8), anisol (éb. 153°8), diméthylformamide (155°). Dans tous ces cas, après chauffage, nous avons récupéré presque intégralement le produit de départ *qui ne paraît pas au cours du chauffage subir de décomposition*.

Devant cet échec, nous avons d'abord tenté de réaliser la transposition par chauffage brutal à sec et à 230°.

Dans ces conditions, nous avons pu obtenir avec un rendement médiocre (20 p. 100) une substance dont l'analyse et le spectre sont conformes à ceux de la N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone normalement attendue :



Cette technique brutale présente deux inconvénients :

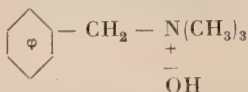
- a) Elle donne des rendements médiocres ;
- b) Elle ne peut être appliquée à des dérivés fragiles ou à des substances polypeptidiques.

Elle montre cependant que la transposition est possible dans le cas des amides et ce fait nous a encouragée à chercher une méthode de transposition plus douce.

Nous avons orienté nos efforts vers la recherche d'un catalyseur permettant de réaliser la réaction à des températures moins élevées, de préférence dans un solvant.

Notre étude précédente de l'influence du pH sur la transposition ayant montré qu'un milieu alcalin favorise l'opération, nous avons recherché un agent catalyseur à caractère alcalin.

Parmi ceux décrits dans la littérature, le triton B ou hydroxyde de triméthylbenzylammonium nous a paru particulièrement intéressant :



En effet, des travaux récents ont montré que le triton B est un agent catalytique qui rend possible l'addition de certaines substances à hydrogène même faiblement mobile sur des doubles liaisons particulièrement réactives. Ainsi, il a permis la cyanoéthylation d'amines grasses, aromatiques, hétérocycliques, et de certaines fonctions imines.

Les réactions ainsi catalysées peuvent être schématisées comme suit :

$$\text{R} - \text{NH} - \text{R} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{N}(\text{R})_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}.$$

Or, la cyclisation de nos composés d'addition présente une certaine analogie avec les réactions de ce type. C'est pourquoi nous avons systématiquement étudié l'influence du triton B sur la cyclisation de l'adduct de l'amide de l' α alanine, au sein des solvants dont nous avons parlé plus haut.

Nos résultats peuvent être résumés comme suit :

a) à des températures voisines de 100° (eau, dioxane), le triton B ne paraît pas catalyser la réaction ;

b) pour des températures de l'ordre de 150° (anisole, diméthylformamide), le triton B catalyse la réaction et on peut, moyennant certaines précautions, obtenir un rendement de 55 à 70 p. 100 ;

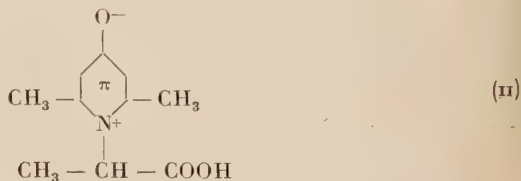
c) le diméthylformamide paraît un bon solvant pour ce genre d'opérations, car il dissout parfaitement aux températures indiquées ci-dessus le produit d'addition ;

d) au sein du diméthylformamide, il est possible d'opérer à plus basse température, cependant avec un moins bon rendement : 20 à 30 p. 100 à 130°.

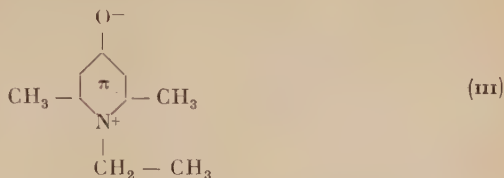
Donc, en opérant dans le diméthylformamide, à 150°, en présence de triton B, nous avons aisément obtenu un produit identique à celui obtenu par voie sèche et dont la structure devait correspondre à la formule (I), ainsi qu'en attestent, d'une part, l'analyse, d'autre part, le spectre qui est celui d'une lutidone N-substituée.

Nous avons néanmoins cherché à préciser la structure de ce corps afin d'écarter l'hypothèse d'un produit provenant de réactions secondaires mal connues.

La structure de (I) a pu être démontrée comme suit : l'hydrolyse acide nous a permis d'isoler un acide (II) :



dont la décarboxylation nous a fourni la N-éthyl lutidone (III) :

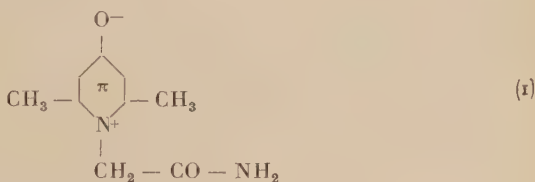


Cette décarboxylation s'est révélée particulièrement délicate.

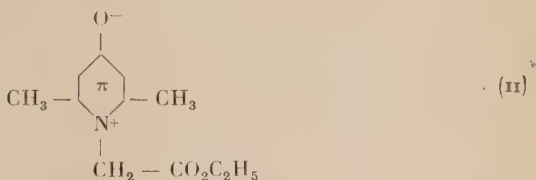
Nous l'avons réalisée par chauffage à sec à 230° sous vide, mais la N-éthyl lutidone fournie n'a pu être isolée à l'état cristallin, étant donné les petites quantités obtenues. Nous l'avons identifiée par chromatographie sur papier par comparaison avec un échantillon de lutidone pure.

B. — Cas de l'adduct du glycylamide. — Le traitement au triton B de l'adduct du glycylamide conduit à la N-carboxamidométhyl lutidone que l'on peut également obtenir par une voie connue. Ce fait apporte un nouvel argument en faveur de la structure proposée pour le corps obtenu par traitement identique de l'alanylamine.

1° L'amide du glycolle fournit, ainsi que nous l'avons indiqué, un composé d'addition bien cristallisé qui, par chauffage dans le diméthylformamide en présence de triton B, conduit à la N-carboxamidométhyl lutidone dont la structure (I) :



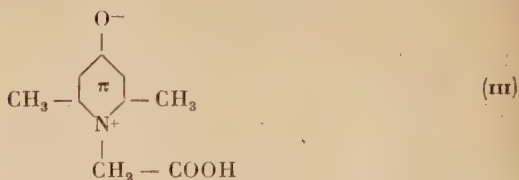
a été prouvée par identification de ce corps avec celui obtenu par action de l'ammoniaque sur l'ester éthylique de la N-carboxyméthyl lutidone (II) :



Ce corps a été préparé par isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et du glycollate d'éthyle dans le xylène et sans catalyseur.

2° L'hydrolyse acide du produit (I) fournit une molécule d'ammo-

niacque par molécule de substance mise en œuvre et on isole un acide (iii) :



identique à celui obtenu par transposition du produit d'addition de la dipropynylcétone sur le glycollate de soude et acidification.

Ces résultats prouvent :

1° que l'addition de la dipropynylcétone sur le glycolamide se fait bien au niveau de la fonction amine primaire ;

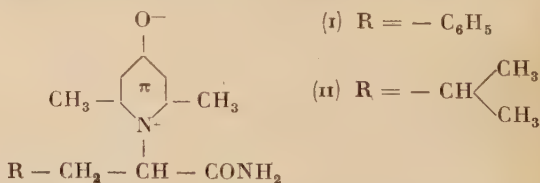
2° que la transposition de ce produit d'addition s'effectue normalement.

C. — Généralisation aux amides des autres amino-acides. —

Nous avons cherché à étendre cette réaction à des amides d'amino-acides, dont l'encombrement au voisinage de la fonction amine laissait craindre quelques difficultés lors de la transposition.

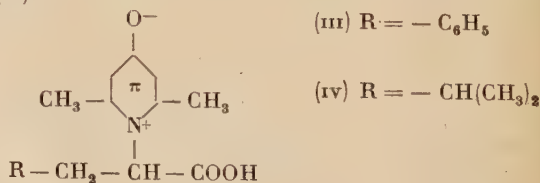
C'est pourquoi nous avons étudié le cas de l'amide de la phénylalanine et celui de l'amide de la leucine.

Dans les deux cas, les adducts s'obtiennent aisément. La méthode de transposition que nous avons mise au point, à savoir le chauffage de l'adduct dans le diméthylformamide en présence d'hydroxyde de triméthylbenzylammonium, nous a permis d'obtenir aisément la N(carboxamido, benzyl)-méthyl lutidone (i) à partir de l'adduct de l'amide de la phénylalanine et la N(carboxamido, isobutyl)-méthyl lutidone (ii) à partir de l'adduct de l'amide de la leucine :



Les rendements de ces transpositions sont un peu plus faibles.

Ces amides, par hydrolyse acide, nous ont permis d'obtenir les acides correspondants (iii) et (iv) :



En conclusion, l'utilisation des amides, d'une part, et d'agents de transposition convenables, d'autre part, nous a permis de réaliser la synthèse de lutidones N-substituées qui n'étaient pas accessibles par d'autres voies.

Cette méthode est très probablement applicable à la totalité des amides des acides α -aminés simples.

Cependant, ce travail risquant d'être long et vraisemblablement sans intérêt, nous avons préféré entreprendre l'étude de l'application de notre méthode à des dipeptides simples.

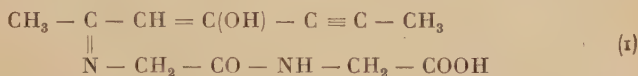
CHAPITRE IV

Détection de l'acide aminé N-terminal dans un dipeptide.

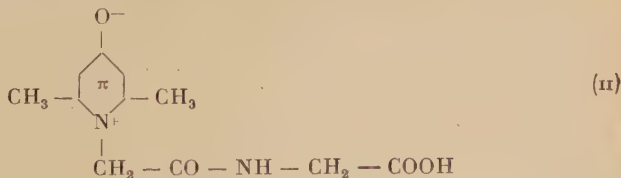
Nos essais ont porté sur trois polypeptides dont l'acide aminé N-terminal était susceptible de conduire, par action de la dipropynylcétone, isomérisation de l'adduct et hydrolyse, à une lutidone N-substituée déjà préparée.

Nous avons ainsi étudié la glycyglycine, la glycylléucine et l'alanyl-glycine.

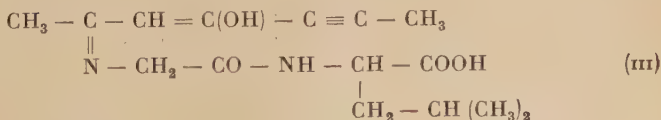
A) La glycyglycine sous forme acide a fourni aisément un adduct (I) :



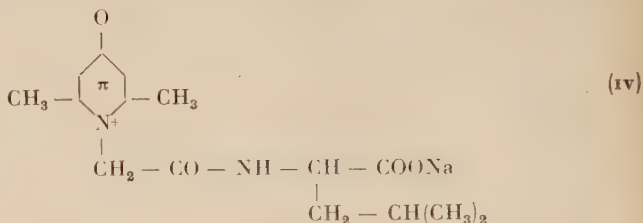
Par simple chauffage en milieu aqueux de son sel de sodium, la transposition attendue a eu lieu et nous avons obtenu un produit de structure (II), dont l'hydrolyse chlorhydrique a fourni du glycolle et de la N-carboxyméthyl lutidone qui ont pu être identifiés par chromatographie de partage sur papier :



De même, la glycylléucine a donné l'adduct (III) :

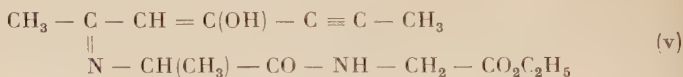


et, par chauffage dans l'eau de son sel de sodium, le produit de transposition (iv) :

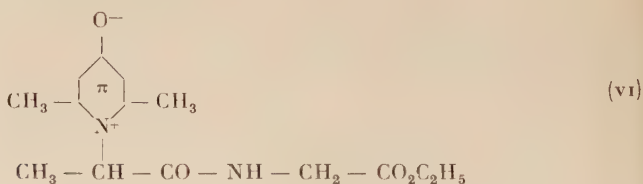


dont l'hydrolyse conduit à la N-carboxyméthyl lutidone et à la leucine.

Dans le cas de l'alanylglycine, nous avons, pour des raisons exposées dans la partie expérimentale, opéré sur l'ester éthylique qui, en milieu hydroalcoolique, nous a donné l'adduct (v) :



Cette substance traitée par le triton B dans le diméthylformamide, nous a donné le produit de transposition (vi) correspondant :



Cependant, au cours de cette opération, nous ne sommes pas parvenus à obtenir un rendement supérieur à 30 p. 100.

L'hydrolyse de cette dernière substance nous permet d'isoler la N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone attendue, qui a pu être identifiée par analyse chromatographique sur papier.

En conclusion, nos essais sur les dipeptides montrent qu'à cette échelle la méthode est possible.

Cependant, avant qu'elle puisse faire l'objet d'une application à des molécules protéiques plus complexes, et surtout plus fragiles, de nombreux problèmes restent encore à résoudre.

En effet, les techniques que nous avons mises au point, bien qu'apportant une amélioration à celles utilisées avant nous, paraissent encore difficilement transposables aux molécules protéiques pour les raisons suivantes :

a) nous avons vu qu'il serait souhaitable, pour assurer une addition et une transposition sur toutes les fonctions amines libres, de faire disparaître les pôles acides de la molécule. D'où nécessité d'une estérification préalable ;

b) les conditions nécessaires à la transposition des adducts (température de l'ordre de 150°) sont peu favorables à la manipulation de molécules aussi fragiles et aussi facilement dénaturables.

La recherche d'un catalyseur plus actif permettrait peut-être d'abaisser la température nécessaire à la transposition.

De toute façon, malgré l'intérêt de cette réaction, il semble que de longues recherches soient nécessaires avant son application à l'étude des protéines.

CHAPITRE V

Étude de la transposition de l'adduct de l'isopropylamine.

L'emploi du triton B paraissait une voie intéressante pour favoriser cette réaction.

En fait, outre les problèmes que nous venons d'exposer, ce catalyseur nous a permis d'apporter une solution à la question posée par l'étude de la transposition des adducts d'amines primaires et de la dipropynylcétone.

Mlle Chauvelier a montré, en effet, que l'isopropylamine, comme en général les autres amines primaires grasses, donne avec la dipropynylcétone un adduct parfaitement cristallisé. Contrairement à la plupart des autres bases primaires, elle ne paraît pas donner par chauffage de l'adduct dans le xylène un produit de transposition bien défini, ou, si ce produit se forme, il est obtenu en trop petite quantité pour pouvoir être isolé.

On pensait que l'encombrement stérique pouvait expliquer les difficultés rencontrées dans ce cas particulier.

Cependant, ainsi que nous l'avons montré dans l'étude précédente, si l'encombrement stérique est un facteur gênant, il ne peut expliquer tous les échecs, puisque l'emploi de catalyseur permet de lever la difficulté. C'est pourquoi nous avons étudié l'action du triton B sur l'adduct de l'isopropylamine et nous avons constaté que l'utilisation de cet ammonium quaternaire permet de résoudre le problème et d'obtenir avec un bon rendement (66 p. 100 après une cristallisation) la N-isopropyl lutidone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Préparation des composés d'addition de la dipropynylcétone et des acides aminés ou de leurs dérivés.

A. — Préparation des composés d'addition de la dipropynylcétone et des acides aminés libres. — Nous avons isolé à l'état cristallin les adducts de plusieurs acides aminés.

Ces adducts sont instables ; ils s'hydrolysent facilement en acide aminé et en pyrone. En particulier, il est difficile de les recristalliser sans les décomposer.

De plus, ayant constaté quelques mois après leur préparation une modification de leur couleur habituellement jaune paille, nous avons soumis quelques-uns d'entre eux à l'analyse. Les proportions d'azote avaient augmenté de 10 p. 100 environ.

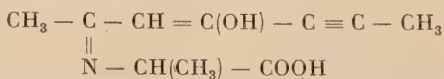
Le point de fusion indiqué n'est donc valable que pour un produit fraîchement préparé.

Ces adducts sont en général peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Enfin, ils possèdent en commun avec les autres formes (sel, ester ou amide) la propriété suivante, déjà signalée précédemment :

Le perchlorure de fer en solution très diluée, additionné à la solution aqueuse de quelques milligrammes de l'adduct, donne un précipité brun violet qui se dissout en milieu légèrement acide pour donner une coloration rouge.

Nous allons exposer la préparation de l'adduct d'un acide aminé et donner pour les autres les résultats d'analyse et les points de fusion.

Préparation de l'adduct de l' α -alanine :

A 1 g d' α -alanine dissous dans 2 cm³ d'une solution de soude à 22,4 p. 100, on ajoute une solution de 1,19 g de dipropynylcétone dans le minimum d'éthanol.

Après quelques heures, le pH devient neutre. On chasse alors les solvants sous vide. On redissout le résidu dans 10 cm³ d'eau. On ajoute goutte à goutte jusqu'à pH = 3 environ (papier pH) une solution d'acide chlorhydrique dilué au 1/3. Des cristaux précipitent. On les lave à l'eau

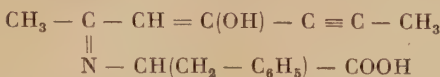
jusqu'à élimination complète des ions chlores et on les sèche dans un exsiccateur à vide. Rdt : 1,4 g (65 p. 100). P. F. : 159°-160°.

Anal. (C₁₀H₁₃O₃N : 195,20) : Calc. p. 100 : C, 61,53 ; H, 6,66 ; N, 7,11. — Tr. : C, 61,47 ; H, 6,61 ; N, 7,11.

Après recristallisation du produit dans l'alcool, les résultats de l'analyse sont modifiés et montrent l'instabilité de l'adduct :

Trouvé : C, 59,23 ; H, 6,87 ; N, 8,23.

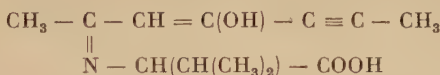
Préparation de l'adduct de la phénylalanine.



Phénylalanine : 0,500 g. Soude : 0,121 g dans 2 cm³ de solution aqueuse. Dipropynylcétone : 0,326 g. Rdt : 0,82 g (67 p. 100). P. F. : 148°-151°.

Anal. (C₁₆H₁₇O₃N : 271,3) : Calc. p. 100 : C, 70,88 ; H, 6,26 ; N, 5,16. — Tr. : C, 70,57 ; H, 6,50 ; N, 5,28.

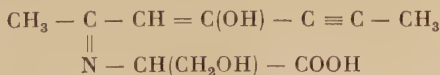
Préparation de l'adduct de la valine.



Valine : 0,500 g. Soude : 0,171 g. Dipropynylcétone : 0,452 g. Rdt : 0,67 g (70 p. 100). P. F. : 159°-161°.

Anal. (C₁₂H₁₇O₃N : 223,26) : Calc. p. 100 : C, 64,57 ; H, 7,72 ; N, 6,28. — Tr. : C, 64,64 ; H, 7,57 ; N, 6,20.

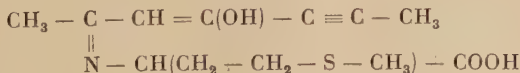
Préparation de l'adduct d'un acide aminé possédant une fonction alcool primaire : la sérine.



Sérine : 0,500 g. Soude : 0,190 g. Dipropynylcétone : 0,504 g. Rdt : 0,300 g (33 p. 100). P. F. : 167°-169°.

Anal. (C₁₀H₁₃O₄N : 211,21) : Calc. p. 100 : C, 56,83 ; H, 6,20 ; N, 6,65. — Tr. : C, 56,99 ; H, 6,29 ; N, 6,69.

Préparation de l'adduct d'un acide aminé contenant du soufre : la méthionine.



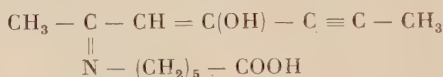
Méthionine : 0,500 g. Soude : 0,131 g. Dipropynylcétone : 0,355 g. Rdt : 0,500 g. P. F. : entre 110° et 115° le produit se décompose.

Anal. ($C_{12}H_{17}O_3NS$: 255,26) : Calc. p. 100 : C, 56,43 ; H, 6,70 ; N, 5,48 ; S, 12,56. — Tr. : C, 56,66 ; H, 6,87 ; N, 5,72 ; S, 12,67.

Préparation de l'adduct d'un acide aminé dans lequel les fonctions amine et carboxyl ne sont plus en position α : acide ϵ -amino-caproïque :

1° Préparation de l'acide ϵ -amino-caproïque ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾.

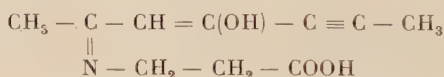
2° Préparation de l'adduct.



Acide ϵ -amino-caproïque : 0,500 g. Soude : 0,152 g. Dipropynylcétone : 0,404 g. Rdt : 0,55 g (51 p. 100). P. F. : 86°.

Anal. ($C_{13}H_{19}O_3N$: 237,29) : Calc. p. 100 : C, 65,88 ; H, 8,02 ; N, 5,90. — Tr. : C, 65,52 ; H, 7,54 ; N, 6,00.

Préparation de l'adduct de la β -alanine.



Alanine : 0,500 g. Soude : 0,224 g (dans 0,5 cm³ de solution). Dipropynylcétone : 0,585 g dans le minimum d'éthanol.

Le sel de sodium de l'adduct précipite à l'état cristallin avec un rendement de 70 p. 100.

De la même façon que précédemment, il conduit à l'adduct acide. Rdt : 0,540 g (50 p. 100). P. F. 148°-149°.

Anal. ($C_{10}H_{13}O_3N$) : Calc. p. 100 : C, 61,52 ; H, 6,71 ; N, 7,17. — Tr. : C, 61,80 ; H, 6,70 ; N, 7,37.

REMARQUE. — La solution de soude utilisée dans ce dernier cas est plus concentrée que dans ceux des acides aminés précédemment étudiés ; il en est résulté une amélioration du rendement qui diminue rapidement dès que la quantité d'eau augmente.

Même avec des concentrations de soude supérieures à celles énoncées, nous n'avons pu obtenir le sel de sodium cristallisé des adducts des acides aminés cités précédemment.

⁽⁶⁾ *Organic Syntheses*, t. 2 (collective volume), p. 77.

⁽⁷⁾ *Organic Syntheses*, t. 2 (collective volume), p. 77 et 371.

⁽⁸⁾ *Organic Syntheses*, t. 2 (collective volume), p. 28.

B. — Préparation des composés d'addition de la dipropynylcétone et des sels de calcium des amino-acides. — Les sels de calcium ont été obtenus à l'état cristallin. Afin de nous assurer de leur constitution, nous avons soumis à l'analyse les adduits acides qui en sont issus par addition à leur solution aqueuse d'acide chlorhydrique dilué au 1/3.

Préparation du sel de calcium. — Le sel de sodium de 1 g d'acide aminé ayant réagi sur la quantité équivalente de cétone dans les mêmes conditions que précédemment et les solvants ayant été évaporés, on dissout le résidu dans 5 cm³ d'eau, on ajoute goutte à goutte une solution concentrée de Cl₂Ca, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipitation.

Le produit cristallin est lavé et séché dans un exsiccateur. Les rendements sont de l'ordre de 80 p. 100.

Ces sels donnent avec le perchlorure de fer la réaction précédemment décrite.

C. — Préparation des adduits de la dipropynylcétone et des amides des amino-acides. — Les méthodes de préparation des adduits de la dipropynylcétone et des amides des amino-acides sont exposées au cours d'un chapitre suivant qui traite de l'isomérisation de ces composés.

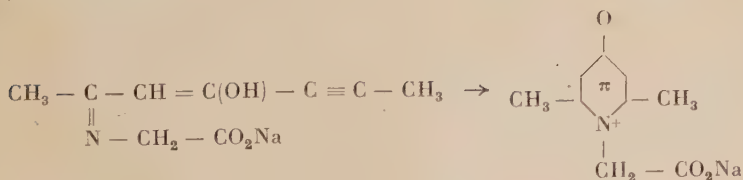
CHAPITRE II

Isomérisation des adduits des acides aminés ne possédant pas de substituants en α de l'azote.

Nous avons étudié les cas du glycolle, de la β -alanine et de l'acide ϵ -amino-caproïque.

Leurs sels de sodium s'isomérisent par simple chauffage en milieu aqueux.

A. — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et du glycollate de sodium :



1° Préparation de l'adduct. — Glycocolle : 0,500 g, soude : 0,266 g (dans 0,7 cm³ de solution aqueuse), dipropynylcétone : 0,707 g en solution dans le minimum d'éthanol. Le sel de sodium de l'adduct précipite à l'état cristallin (voir référence (3)).

2° Isomérisation. — 1 g de l'adduct est dissous dans 2 cm³ d'eau et chauffé 4 heures à reflux. On ajoute goutte à goutte jusqu'à pH = 4 (papier pH) une solution d'acide chlorhydrique du commerce dilué au tiers.

Les cristaux qui précipitent sont essorés et séchés sous vide phosphorique.

On les recristallise dans l'eau bouillante, dans laquelle ils sont beaucoup plus solubles que dans l'eau froide.

Rdt : 0,30 à 0,35 g (30 à 35 p. 100). P. F. : 297°.

IDENTIFICATION. — Le corps obtenu a été comparé avec celui que Mlle Chauvelier a préparé, par chauffage de l'adduct de la dipropynylcétone et du glycollate d'éthyle dans le xylène, suivi d'une hydrolyse de la fonction ester.

1° Les points de fusion des deux corps et de leur mélange sont les mêmes. Voir référence bibliographique (3).

2° Les courbes d'absorption en lumière ultraviolette de solutions de même concentration coïncident (Planche VII).

Au cours de ce travail, toutes les solutions étudiées du point de vue spectral ont une concentration de l'ordre de 0,5.10⁻⁴ M. Afin de pouvoir les comparer entre elles, on a tracé la variation du coefficient d'extinction moléculaire $\frac{1}{lc} \log \frac{I_0}{I}$ en fonction de la longueur d'onde.

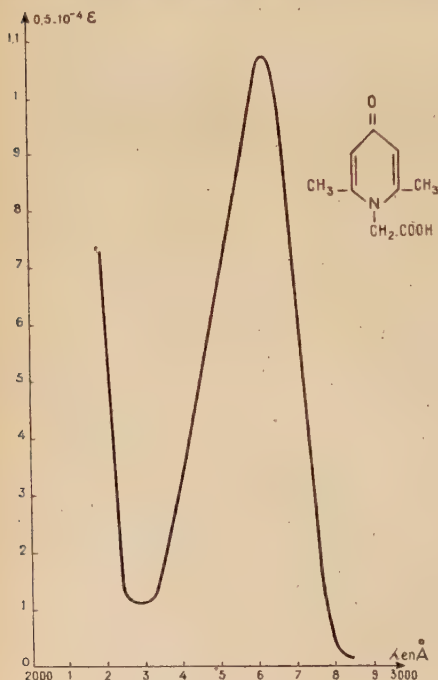


PLANCHE VII.

l = épaisseur de la cuve.

c = nombre de molécules par litre.

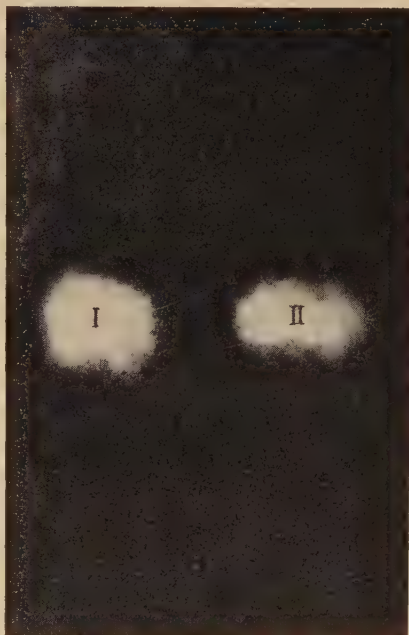
3° Analyse chromatographique. — Nous avons réalisé un chromatogramme sur papier Durieux en utilisant pour chacun des produits à étudier 10 mm³ de solution aqueuse contenant environ 20 γ du corps.

=

PLANCHE VIII. — Chromatogramme de la N-carboxyméthyl lutidone :

1. Préparée par chauffage dans l'eau de l'adduct de la dipropynylcétone et du sel de sodium de glycolle, suivi d'une hydrolyse.
2. Préparée par chauffage dans le xylène de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'ester éthylique du glycolle, suivi d'une hydrolyse.

=



Le chromatogramme est développé par la méthode ascendante au butanol acétique saturé d'eau.

La position des corps après développement est révélée par photographie du chromatogramme en lumière ultraviolette ⁽⁹⁾.

En effet les lutidones N-substituées présentent un pic d'absorption aux environs de 2 600 Å.

(⁹) R. ALLOUF et R. MUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1952, **34**, 196.

Un papier photographique, placé derrière le chromatogramme éclairé par une lumière de longueur d'onde voisine de 2 600 Å, ne sera pas impressionné au niveau de la tache de lutidone. La photographie présentera donc une tache blanche sur fond noir.

Le rayonnement est fourni par une lampe à vapeur de mercure Gallois associée à un filtre constitué par la juxtaposition de deux cuves en quartz contenant, l'une du chlore, l'autre une solution de sels de cobalt et de nickel ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾.

Sur le chromatogramme précédemment décrit on constate la présence de deux taches dont les centres se trouvent sur une ligne parallèle à celle de départ (Planche VIII).

On conclut à l'identité des deux corps.

Le procédé de transposition que nous venons de décrire présente sur celui convenant aux adducts issus d'amines simples les avantages suivants :

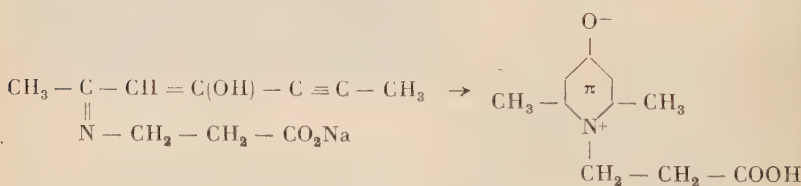
a) la température de transposition est abaissée de 50° ;

b) cette transposition s'effectue en milieu aqueux, milieu le plus propice aux produits d'origine biologique.

REMARQUE. — Les spectres décrits dans la partie expérimentale sont ceux de solutions aqueuses de lutidones N-substituées (exception : le spectre 18 a été étudié en milieu alcoolique).

B. — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et du sel de sodium de l'alanine β. — 1° Préparation de l'adduct. — Nous avons précédemment décrit sa préparation.

2° Isomérisation.



On fait bouillir 4 heures, à reflux, une solution aqueuse du sel de sodium de l'adduct (1,3 g dans 6 cm³). Après refroidissement, on acidifie jusqu'à pH = 4 (papier pH) avec de l'acide chlorhydrique dilué au tiers. Des cristaux précipitent. On concentre les eaux mères à 2 cm³

⁽¹⁰⁾ J. D. SMITH et R. MARKHAM, *Biochem. J.*, 1950, **46**, 509.

⁽¹¹⁾ R. MARKHAM et J. D. SMITH, *Nature*, 1949, **163**, 250.

afin d'obtenir une nouvelle cristallisation. Le produit est purifié dans l'eau. Spectre d'absorption en U.-V. (Planche IX).

Anal. ($C_{10}H_{12}O_3N$: 195,20) : Calc. p. 100 : C, 61,52 ; H, 6,71 ; N, 7,17. — Tr. : C, 61,54 ; H, 6,61 ; N, 7,30.

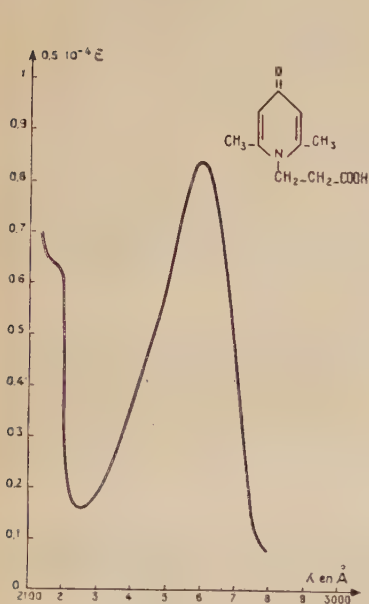


PLANCHE IX.

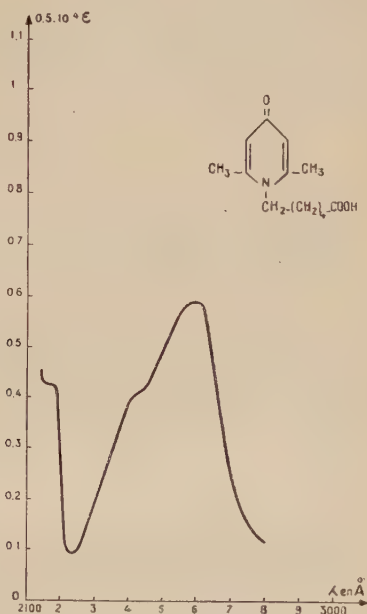
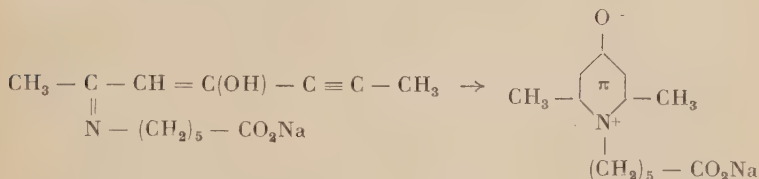


PLANCHE X.

C. — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et du sel de sodium de l'acide ε -amino-caproïque :



1° Préparation de l'adduct (voir précédemment). — Nous avons préparé le sel de sodium sans l'isoler puis chassé l'alcool sous vide.

2° Isomérisation. — Le processus est semblable en tous points à celui des deux isomérisations précédentes.

Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'eau bouillante. Rdt : 33 p. 100 (0,42 g). P. F. : 180°-184°.

L'analyse montre que le produit obtenu est le chlorhydrate de la N-carboxyphenyl lutidone.

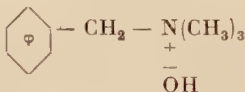
Anal. (C₁₃H₂₀O₃NCl : 273,79) : Calc. p. 100 : C, 57,02 ; H, 7,36 ; N, 5,13 ; Cl, 12,97. — *Tr.* : C, 56,96 ; H, 7,46 ; N, 5,32 ; Cl, 12,85.

Spectre d'absorption (Planche X).

CHAPITRE III

Isomérisation des composés d'addition de la dipropynylcétone et d'acides aminés possédant un substituant en α de l'azote.

On a vu que les adduits de la dipropynylcétone et des amides de ces acides aminés s'isomérisent dans le diméthylformamide, aux environs de 150°, en présence d'un catalyseur basique : l'hydroxyde de triméthylbenzyl ammonium.



On a étudié le cas de l'α-alanine, puis d'acides aminés très encombrés du point de vue stérique : celui de la phénylalanine et de la leucine.

A. — Isomérisation en lutidone du composé d'addition de la dipropynylcétone et de l'amide de la DL-alanine. — a) Préparation de l'alanine ⁽¹²⁾.

b) Préparation de l'amide ⁽¹³⁾. — Dans l'article auquel nous nous sommes référés, les amides d'acides aminés sont isolés sous forme d'acétates d'amine. Mais la fonction amine devant se trouver libre pour être additionnée à la dipropynylcétone, nous avons fait réagir directement cette dernière sur l'amide non isolé.

Nous exposerons le détail de la préparation de l'amide de l'alanine qui n'est pas précisé dans l'article cité.

42 g d'alanine sont introduits dans 225 cm³ d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique sec. On chauffe à reflux jusqu'à dissolution totale. L'alcool est chassé sous vide et le sirop obtenu abandonné plusieurs

⁽¹²⁾ E. C. KENDALL et R. F. MCKENZIE, *Synthèses organiques*, t. 4 (volume collectif), p. 162.

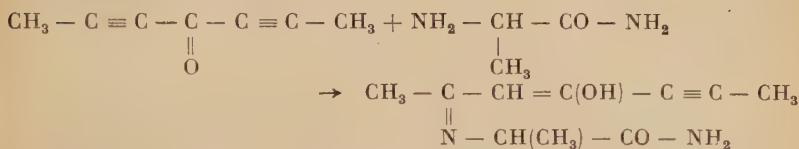
⁽¹³⁾ R. W. CHAMBERS et F. H. CARPENTER, *J. Am. chem. Soc.*, 1955, **77**, 1522.

jours dans un vide potassique afin d'éliminer l'acide non combiné. Il est ensuite dissous dans 150 cm³ de méthanol et traité par 47,7 g de triéthylamine. On précipite le chlorhydrate de triéthylamine par deux litres d'éther. Après avoir abandonné le ballon dans la glace pendant une heure, on filtre et les solvants sont éliminés sous vide à 40°. L'ester sirupeux est dissous dans 400 cm³ de méthanol saturé à 0° d'ammoniac dans lequel on l'abandonne trois jours. Après avoir chassé le solvant sous pression réduite on obtient 25 g d'un composé sirupeux dont la formule prévue $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{CONH}_2$ est contrôlée par l'expérience



suivante :

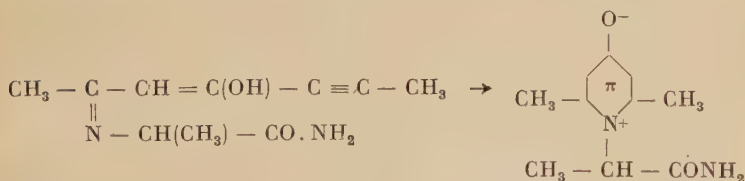
c) Préparation de l'adduct :



25 g d'amide sont dissous dans une solution de 29,3 g de dipropynylcétone dans le minimum d'éthanol. Au bout de quelques minutes un produit précipite à l'état cristallin. Rdt : 42 g soit 48 p. 100 par rapport à l'acide aminé ; on le cristallise dans le méthanol. P. F. : 202° (déc.).

Anal. (C₁₀H₁₄O₂N₂ : 194,42) : Calc. p. 100 : C, 61,83 ; H, 7,26 ; N, 14,42. — Tr. : C, 61,98 ; H, 7,62 ; N, 14,48.

d) Isomérisation en N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone :



2 g du composé d'addition sont dissous dans 5 cm³ de diméthylformamide additionné de 10 gouttes de l'hydrate de triméthylbenzylammonium et chauffés trois heures à 150°.

Au bout de quelques minutes un précipité commence à se former.

A la fin de l'expérience les cristaux sont essorés et lavés avec un peu d'eau puis d'acétone.

Rdt : 1,1 g à 1,4 soit 55 à 70 p. 100. On les recristallise dans un mélange hydroalcoolique (2 cm³ de méthanol, 1 cm³ d'eau).

P. F. : Il est supérieur à 320°, peu net et la fusion se fait avec décomposition.

Anal. ($C_{10}H_{14}O_2N_2$: 194,42) : Calc. p. 100 : C, 61,83 ; H, 7,26 ; N, 14,42.
— Tr. : C, 61,86 ; H, 7,29 ; N, 14,14.

e) Spectre d'absorption (Planche XI). — Il est caractéristique d'une lutidone.

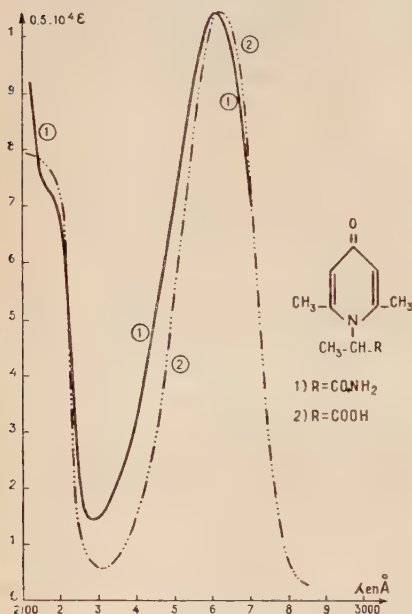


PLANCHE XI.

REMARQUE. — Avant d'obtenir ce rendement, nous avons essayé plusieurs procédés qui ont, soit échoué, soit conduit à des rendements inférieurs.

1° Le chauffage dans l'eau de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'amide de l' α -alanine n'a pas permis d'isoler de lutidone N-substituée.

2° Le chauffage dans l'eau en présence de catalyseur nous a également conduit à un échec.

3° De même, le traitement de l'adduct en présence de catalyseur dans un solvant non polaire possédant un point d'ébullition de 100° (le dioxane) s'est révélé inefficace et nous avons retrouvé quantitativement le composé d'addition.

4° Enfin le chauffage dans le diméthylformamide à 150° en l'absence de triton B ne permet pas d'aboutir au résultat cherché.

5° A 100°, dans le diméthylformamide additionné de triton B, on n'isole pas de quantité appréciable de N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone.

6° A 127°, le rendement est de 30 p. 100.

7° 2 g du composé d'addition sont dissous dans 25 cm³ d'anisol additionné de 10 gouttes de triton B et chauffés 3 heures à reflux au bain d'huile. Un précipité apparaît au bout de quelques minutes.

Rdt : 0,8 g (40 p. 100). Le point de fusion est supérieur à 320°. L'analyse chimique montre que l'on obtient la N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone.

En l'absence de catalyseur on retrouve quantitativement le composé d'addition.

8° 0,5 g du composé d'addition sont introduits dans un tube à essai et chauffés à sec, à 230°, au bain de métal. Au bout de quelques instants

le corps noircit et bouillonne. Après refroidissement, il reste dans le tube une masse noire et compacte. Elle est broyée dans un mélange de xylène et d'éthanol. On essore le résidu solide. On le purifie (eau-méthanol). Rdt : 150 mg (30 p. 100). L'analyse, le point de fusion supérieur à 320°, la courbe d'absorption en lumière ultraviolette montrent que l'on a obtenu le même corps que précédemment.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 14,42. — Tr. : N, 14,05.

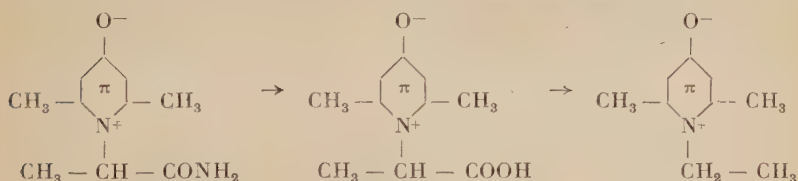
En conclusion, l'emploi d'un catalyseur permet d'abaisser la température d'isomérisation et d'améliorer considérablement le rendement.

Nous avons cherché des preuves en faveur de la formule proposée pour la N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone :

1° Dégradation de la cellé-ci en un corps connu.

2° Utilisation du procédé pour obtenir une lutidone N-substituée connue et prouver ainsi sa validité.

Dégradation de la N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone. — La dégradation consiste en une hydrolyse suivie d'une décarboxylation :



L'hydrolyse conduit à la N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone et la décarboxylation de cette dernière à la N-éthyl lutidone.

a) *Hydrolyse.* — Une solution de 1,508 g de la N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré est chauffée à reflux 7 heures. Après avoir éliminé l'eau et l'acide par évaporation sous vide, on dose, dans un appareil à entraînement d'ammoniac, l'azote libéré par l'hydrolyse sous forme de chlorure d'ammonium. Dans ce but on dissout le produit blanc cristallin dans 500 cm³ d'eau ; 1 cm³ d'une telle solution doit contenir 2,10 mg d'azote. On trouve 2,02 mg. L'hydrolyse est donc complète.

Le produit obtenu est un chlorhydrate. Très soluble dans l'eau il ne peut être purifié dans ce solvant : il est donc difficile de le séparer du chlorure d'ammonium par recristallisation.

Nous avons alors préparé la N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone libre de la façon suivante :

45 cm³ de la solution précédente sont traités par un excès d'oxyde de plomb rouge, fraîchement préparé, et portés à ébullition pendant une demi-heure. On filtre. Dans le filtrat on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et on élimine par filtration le sulfure de plomb. La solu-

tion est concentrée à sec sous vide. On obtient ainsi un résidu cristallin. Rdt : 1,2 g (80 p. 100).

Le produit est recristallisé dans l'eau. P. F. : 284°-300° (déc).

Anal. (C₁₀H₁₃O₃N : 195,21) : Calc. p. 100 : C, 61,52 ; H, 6,68 ; N, 7,17. — Tr. : C, 61,88 ; H, 6,98 ; N, 7,14.

b) *Décarboxylation en N-éthyl lutidone.* — Nous avons tout d'abord préparé la N-éthyl lutidone par isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'éthylamine dans le xylène.

Nous avons, d'autre part, constaté que la N-éthyl lutidone se sublime par chauffage aux environs de 230° sous un vide de 15 mm. Nous avons utilisé cette propriété pour isoler la N-éthyl lutidone provenant de la décarboxylation étudiée.

Mlle Chauvelier avait déjà décarboxylé la N-carboxyméthyl lutidone en N-méthyl lutidone par chauffage vers 280° à la pression ordinaire : référence (3).

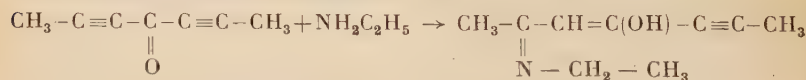
300 mg de la N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone ont donc été chauffés vers 230° sous 15 mm de pression. On obtient sur les parois du tube un produit cristallin que nous avons identifié par analyse chromatographique avec la N-éthyl lutidone.

Les cristaux obtenus ont été dissous dans 5 cm³ d'eau et une goutte de cette solution a été déposée sur papier Durieux à côté d'une goutte de solution de N-éthyl lutidone contenant environ 20 γ de cette dernière (selon un procédé précédemment décrit).

Après développement du chromatogramme au butanol acétique saturé d'eau, les centres des deux taches révélées par photographie en ultra-violet se trouvent sur une ligne parallèle à celle de départ.

Cette expérience permet de conclure en faveur de l'identité des deux corps.

Préparation de la N-éthyl-lutidone. — 1° Préparation de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'éthylamine :

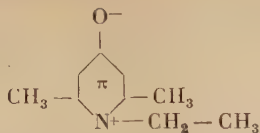


A 4,5 cm³ d'une solution à 33 p. 100 d'éthylamine dans l'éthanol (soit un excès de 20 p. 100) on ajoute lentement et en refroidissant 2,87 g de dipropynylcétone dissoute dans le minimum d'éthanol. On concentre à sec sous vide. Il reste dans le ballon une substance sirupeuse qui, par refroidissement, cristallise en une masse compacte. On la broie avec de l'éther de pétrole et on l'essore. Rdt : 3,2 g (80 p. 100).

Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole 1/2. P. F. : 59°.

Anal. (C₉H₁₃ON : 151,20) : Calc. p. 100 : C, 71,48 ; H, 8,66 ; N, 9,26. — Tr. : C, 71,36 ; H, 8,76 ; N, 9,34.

2° Isomérisation en N-éthyl lutidone :



3 g du composé d'addition sont dissous dans 5 cm³ de xylène bouillant et chauffés 3 heures à reflux au bain d'huile. Après refroidissement, des cristaux se déposent (1,5 g).

Par concentration des eaux mères, on récupère 0,5 g de la même substance, ce qui donne un rendement total de 65 p. 100.

On purifie ces cristaux dans le xylène. Ils fondent une première fois entre 80° et 85°, se solidifient et fondent à nouveau à 164°-165°. Spectre U.-V. (Planche XII).

Nous avons observé le fait suivant :

Le poids d'un échantillon de la substance augmente lorsque, le retirant d'un exsiccateur à vide phosphorique, on l'abandonne à l'air libre (193 mg gagnent 66 mg). Inversement, il reprend son poids primitif après avoir séjourné quelques heures dans l'exsiccateur (259 mg perdent 66 mg). La variation est de 25,5 p. 100 du poids du corps abandonné à l'air.

Supposant que le corps étudié correspondait à la formule ci-dessus mais s'hydratait à l'air, nous avons cherché quel nombre de molécules d'eau représentait le taux d'hydratation signalé.

Pour un gain de trois molécules la variation serait de 26,3 p. 100.

A 1 p. 100 près, la valeur calculée est égale à la valeur trouvée.

Le dosage de l'azote confirme ce résultat et la valeur trouvée correspond à l'hydrate :

Calculé : N, 6,82. — Trouvé : N, 7,05.

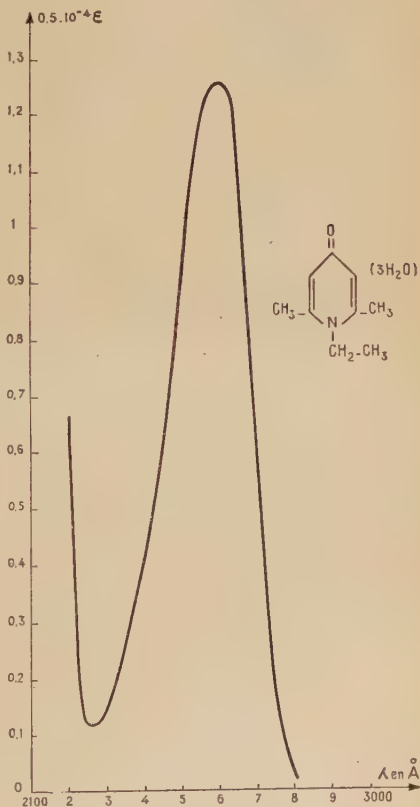


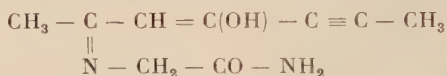
PLANCHE XII.

2° Nous venons de montrer que la N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone donne par dégradation le produit attendu.

Nous allons apporter un nouvel argument en faveur du procédé qui a permis de l'obtenir : en effet, par la même voie nous avons préparé un produit déjà connu : la N-carboxyméthyl lutidone.

B. — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'amide du glyocolle.

a) Préparation du composé d'addition de la dipropynylcétone et de l'amide du glyocolle :



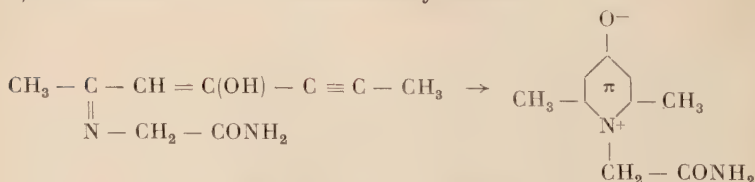
Nous avons préparé tout d'abord le chlorhydrate du glycylamide⁽¹⁴⁾. 3,5 g de chloracétamide en suspension dans 500 cm³ d'ammoniac sont introduits dans un ballon refroidi par un bain de glace et muni d'une agitation. On concentre à sec sous vide. Le résidu se dissout facilement dans 50 cm³ d'eau et par addition d'alcool absolu (500 cm³) on obtient un précipité. Après avoir abandonné le ballon quelques heures dans un mélange réfrigérant, on essore le produit. Rdt : 50 p. 100.

A 1,1 g (1/100 de mol.) du chlorhydrate de l'amide du glyocolle on ajoute un équivalent (0,53 g) de carbonate de soude. Le chlorure de sodium précipite par addition de 25 cm³ d'alcool absolu. On l'élimine par filtration et dans le filtrat on dissout 1,06 g de dipropynylcétone. Après quelques instants un précipité cristallin apparaît. Il est lavé à l'eau et séché dans un exsiccateur à vide. Rdt : 1 g (55 p. 100).

On le recristallise dans l'éthanol. P. F. : 215°.

Anal. (C₉H₁₂O₂N₂ : 180,20) : Calc. p. 100 : C, 59,92 ; H, 6,69 ; N, 15,54. — Tr. : C, 60,30 ; H, 7,09 ; N, 15,58.

b) Isomérisation en N-carboxamidométhyl lutidone :



On met 1 g du composé d'addition en suspension dans 25 cm³ d'anisole additionné de 10 gouttes de triton B. On chauffe 3 heures à reflux. Le produit est essoré. Bien qu'apparemment il n'y ait pas de dissolution, le composé d'addition s'est transformé. Rdt : quantitatif.

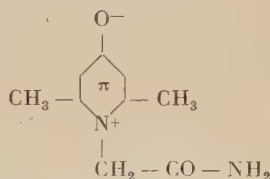
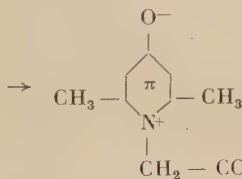
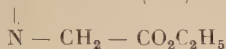
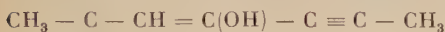
(14) H. BERGELL, Z. *Physiol. Chem.*, 1910, **64**, 354.

Remarque. — Au moment où nous avons fait cette expérience, nous n'avions pas encore utilisé le diméthylformamide, mais les essais précédemment décrits ont montré que dans le cas de l' α -alanine le corps issu de l'anisol et celui issu du diméthylformamide sont identiques. On le purifie dans l'eau bouillante.

Le point de fusion, très élevé, n'est pas net : il est supérieur à 320° .

Anal. ($C_9H_{12}O_2N_2$: 180,20) : Calc. p. 100 : C, 59,92 ; H, 6,60 ; N, 15,54. — Tr. : C, 59,80 ; H, 6,50 ; N, 15,64.

Nous avons identifié ce corps avec la N-carboxamidométhyl lutidone préparée par une autre voie : isomérisation dans le xylène du composé d'addition de la dipropynylcétone et du glycollate d'éthyle et action de l'ammoniac sur la N-éthylcarboxyméthyl lutidone ainsi obtenue :



1 g de la N-éthylcarboxyméthyl lutidone est dissous dans 5 cm³ de méthanol saturé à 0° d'ammoniac (voir (13)). Au bout de quelques heures un précipité apparaît. On l'essore après 12 heures de contact. Rdt : 0,83 g (83 p. 100).

Les cristaux obtenus sont purifiés dans l'eau bouillante.

Le point de fusion est supérieur à 320° .

Anal. : Calc. p. 100 : N, 15,54. — Tr. : N, 15,84.

Les spectres d'absorption en lumière ultraviolette des solutions des deux corps à comparer coïncident (Planche XIII).

L'analyse et les spectres permettent donc de conclure en faveur de l'identité des deux corps.

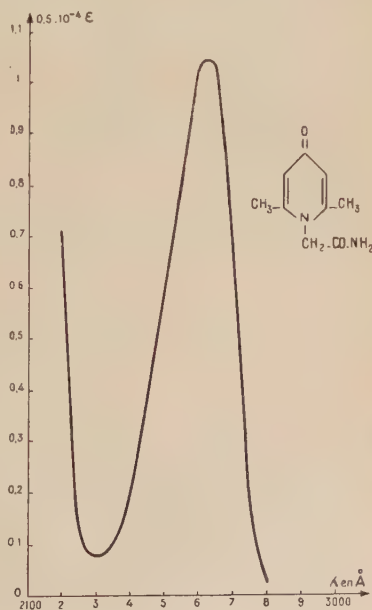


PLANCHE XIII.

C. — **Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'amide de la phénylalanine.** — Le procédé utilisé est le même que celui qui nous a permis d'isomériser le composé d'addition de la cétone et de l'amide de l'alanine.

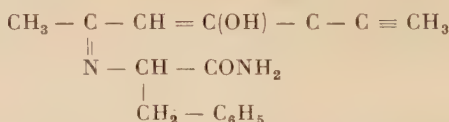
Préparation de l'amide de la phénylalanine. — On a utilisé indifféremment l'un ou l'autre des procédés suivants :

- a) celui déjà utilisé pour préparer l'amide de l'alanine ;
- b) ⁽¹⁵⁾.

5 g du chlorhydrate de l'ester éthylique de la phénylalanine sont mis en suspension dans 75 cm³ d'une solution d'ammoniaque du commerce et abandonnés une nuit à la température ordinaire.

Le précipité cristallin est essoré. Rdt : 2,2 g. P. F. : 138°-139°.

Préparation de l'adduct :

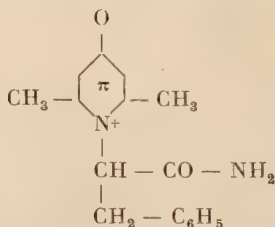


A 3 g d'amide partiellement dissous dans 35 cm³ de méthanol, on ajoute une solution de 1,94 g de dipropynylcétone dans 29 cm³ de méthanol. La dissolution est alors totale. Au bout de quelques instants un produit blanc cristallin précipite. On le lave à l'éther. Rdt : 3 g (60 p. 100).

Il est purifié par recristallisation dans le méthanol. P. F. : 198°.

Anal. (C₁₆H₁₈O₂N₂) : Calc. p. 100 : C, 71,08 ; H, 6,71 ; N, 10,36. — Tr. : C, 71,16 ; H, 6,75 ; N, 10,31.

Isomérisation en la N(carboxamido, benzyl)-méthyl lutdione :



1 g du composé d'addition est dissous à chaud dans 5 cm³ de diméthylformamide additionné de 10 gouttes de triton B et chauffé 3 heures

⁽¹⁵⁾ H. VANDERHAEGUE, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1954, 6, 58.

à 150°. Un précipité apparaît au bout de quelques minutes Rdt : 0,500 g (50 p. 100).

Le produit est recristallisé dans un mélange eau-éthanol (1-1).

Le point de fusion est supérieur à 320° et peu net.

Anal. ($C_{16}H_{18}O_2N_2$; 270,32) : Calc. p. 100 : C, 71,11 ; H, 6,78 ; N, 10,11. — Tr. : C, 70,82 ; H, 6,70 ; N, 10,11.

La courbe d'absorption en lumière ultraviolette est celle d'une lutidone N-substituée (Planche XIV).

Remarque. — Nous avons obtenu la N(carboxamido, benzyl)-méthyl lutidone par chauffage à sec du composé d'addition vers 230°, sans catalyseur.

0,5 g de l'adduct est chauffé dans un tube à essai plongé dans un bain métallique à 230°. Après quelques secondes, une vive réaction, accompagnée d'un dégagement gazeux, se produit. Après refroidissement, il reste dans le tube une masse noire et compacte. On la traite à ébullition par un mélange de xylène et d'alcool et on essore le produit solide. Rdt : 75 à 100 mg (15 à 20 p. 100).

Il est recristallisé dans un mélange hydroalcoolique 1-1.

Le point de fusion est supérieur à 320°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,18 ; H, 7,25 ; N, 10,48.

La courbe d'absorption est superposable à celle du produit obtenu par chauffage de l'adduct dans le diméthylformamide en présence de catalyseur.

Ces résultats permettent de conclure à l'identité des deux corps.

Hydrolyse. — Dans le but de rechercher un nouvel élément en faveur de la structure proposée, nous avons hydrolysé la N(carboxamido,

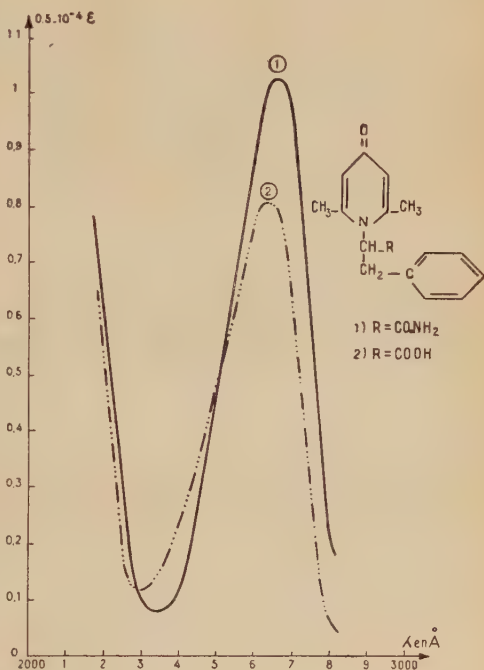
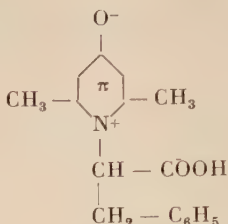


PLANCHE XIV.

benzyl)-méthyl lutidone et obtenu un produit dont l'analyse donne les résultats attendus.



Une solution de 0,903 g du produit étudié dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré est chauffée 7 heures à reflux. Après élimination de l'eau et de l'acide par concentration sous vide, l'hydrolysât est dissous dans 20 cm³ d'eau.

On dose, par déplacement, l'ammoniac formé par hydrolyse à l'état de chlorure d'ammonium.

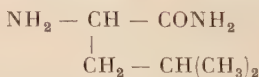
Azote, calculé pour 1 cm³ de solution : 2,29 mg. Trouvé : 2,39 mg.

On en conclut que l'hydrolyse est totale.

La solution précédente, diluée à 200 cm³, est traitée par un excès d'hydroxyde de plomb fraîchement précipité et portée 1/2 heure à ébullition. On filtre et on précipite le plomb à l'état de sulfure par passage d'un courant de SH₂. On filtre et on concentre sous vide. Vers la fin de la concentration un produit blanc cristallise. On le purifie dans un mélange eau-méthanol 2/1. P. F. : 229°-231°.

Anal. (C₁₆H₁₇O₃N : 271,30) : Calc. p. 100 : C, 70,62 ; H, 6,31 ; N, 5,16. — Tr. : C, 70,80 ; H, 6,20 ; N, 5,18.

D). — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'amide de la leucine. — Préparation de l'amide de la leucine :



10 g de leucine sont mis en suspension dans 100 cm³ d'éthanol saturé à 0° d'acide chlorhydrique sec et chauffés 1/2 heure à reflux. La solution est concentrée à sec.

On lave le résidu à l'éther et on l'abandonne dans un exsiccateur à vide potassique pour chasser les traces d'acide chlorhydrique non combiné. Rdt : 11,5 g.

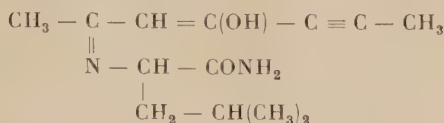
On le recrystallise dans l'acétone. Le chlorhydrate est identifié par son point de fusion. P. F. : 112°.

8,5 g du chlorhydrate sont dissous dans 15 cm³ de méthanol. On ajoute 5 g de triéthylamine et 350 cm³ d'éther. Le chlorhydrate de triéthylamine précipite. On filtre et on concentre à sec sous vide. Le résidu sirupeux est dissous dans 100 cm³ de méthanol saturé d'ammoniac à 0°.

Après trois jours, on concentre à nouveau à sec. Il reste dans le ballon, l'amide cristallisée. Rdt : 4,5 g (67 p. 100).

On la recristallise dans l'alcool. P. F. : 106°-107°.

Préparation du composé d'addition :

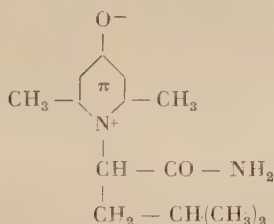


A 1 g d'amide dissous dans 3 cm³ de méthanol on ajoute une solution de 0,8 g de dipropynylcétone dans 5 cm³ d'éthanol tiède. Un produit précipite à l'état cristallin. Rdt : 1,5 g (83 p. 100).

On le recristallise dans l'éthanol. P. F. : 188°-190°.

Anal. (C₁₂H₂₀O₂N₂ : 224,44) : Calc. p. 100 : C, 66,06 ; H, 8,53 ; N, 11,85. — Tr. : C, 66,38 ; H, 8,21 ; N, 11,87.

Isomérisation en N(carboxamido, isobutyl)-méthyl lutidone :

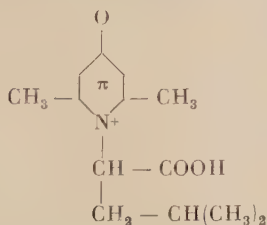


1 g du produit d'addition est dissous dans 5 cm³ de diméthylformamide additionné de 10 gouttes de triton B et chauffé 3 heures à reflux à 150° au bain d'huile. Par refroidissement un produit cristallise. Rdt : 400 mg (40 p. 100).

On le recristallise dans un mélange hydroalcoolique. P. F. : 286°-290° (déc).

Anal. (C₁₂H₂₀O₂N₂) : Calc. p. 100 : C, 66,06 ; H, 8,52 ; N, 11,85. — Tr. : C, 65,74 ; H, 8,21 ; N, 11,87.

Hydrolyse en N(carboxy, isobutyl)-méthyl lutidone :

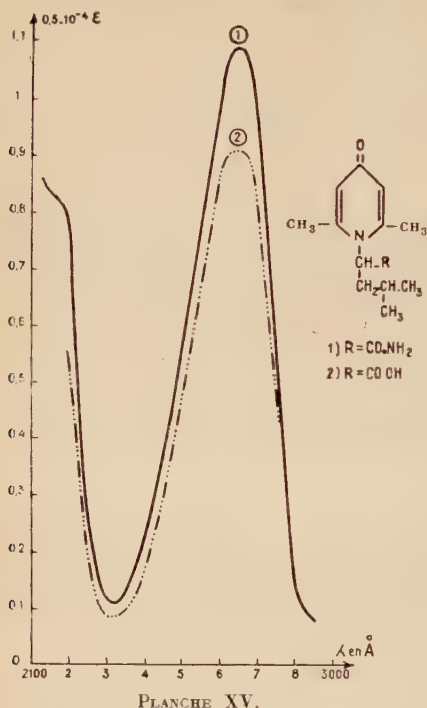


2,2 g de la N(carboxamido, isobutyl)-méthyl lutidone sont dissous dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et chauffés 3 heures à reflux. On concentre à sec sous vide. On reprend par 3 cm³ d'eau et on concentre à nouveau.

Cette opération est répétée jusqu'à élimination de l'acide chlorhydrique.

Après avoir vérifié par dosage de l'ammoniac que l'hydrolyse est totale on traite une solution aqueuse (100 cm³, du résidu par un excès d'oxyde de plomb fraîchement préparé et on chauffe 1/2 heure à reflux. Après filtration, on élimine le plomb à l'état de sulfure de plomb. On concentre à sec. Le résidu cristallin est purifié dans le méthanol. P. F. : 250°-253° (déc.). Spectre U.-V. (Planche XV).

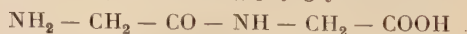
Anal. (C₁₂H₁₉O₃N : 225,27) :
Calc. p. 100 : C, 65,88 ; H, 8,02 ; N, 5,90. — Tr. : C, 66,13 ; H, 8,00 ; N, 6,20.



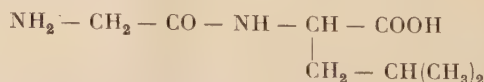
CHAPITRE IV

Isomérisation des composés d'addition de la dipropynylcétone et de dipeptides.

I. — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et d'un dipeptide dont l'acide N-terminal ne porte pas de substituant en α de l'azote. — A) Cas de la glycylglycine :

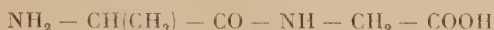


B) Cas de la glycylleucine :



L'adduct de la cétone et du sel de sodium du dipeptide s'isomérisé par chauffage dans l'eau.

II. — Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et d'un dipeptide dont l'acide N terminal porte un substituant en α de l'azote. — Cas de l'alanyl glycine :



La présence d'un catalyseur est alors nécessaire.

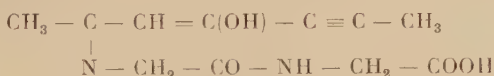
L'adduct de la cétone et de l'ester éthylique de l'alanyl glycine se transpose en lutidone N-substituée par chauffage à 150° dans le diméthylformamide additionné de quelques gouttes de triton B.

Remarque. — L'adduct de la dipropynylcétone et de l'ester éthylique de l'alanyl glycine étant cristallisé, contrairement aux adduits de la cétone et des esters éthyliques des acides α -aminés étudiés (autres que le glycocolle), la transposition a été effectuée sans passer par la forme amide de l'adduct. Sa réussite montre que l'ester est suffisamment stable dans ces conditions.

Isomérisation du composé d'addition de la dipropynylcétone et du sel de sodium de la glycyglycine. — a) Préparation de l'adduct. — 1 g de glycyglycine est dissous dans 2 cm³ d'une solution de soude à 15 p. 100.

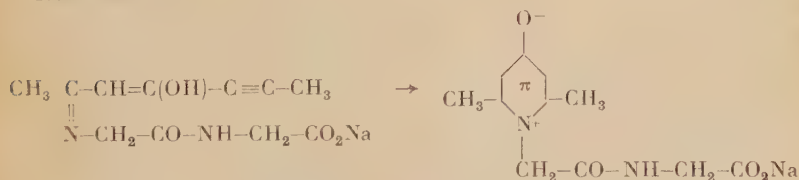
On lui ajoute 0,82 g de dipropynylcétone en solution dans le minimum d'éthanol. Deux ou trois heures après l'addition, on évapore les solvants sous vide. Au résidu dissous dans 8 cm³ d'alcool on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique du commerce dilué au 1/3 jusqu'à pH = 3 environ (papier pH). Des cristaux précipitent. Ils sont lavés jusqu'à élimination des ions chlores et séchés dans un exsiccateur à vide phosphorique. Rdt : 0,84 g (55 p. 100).

Le produit jaune clair est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. P. F. : 188°-189°.



Anal. (C₁₁H₁₄O₄N₂ : 238,23) : Calc. p. 100 : C, 55,45 ; H, 5,90 ; N, 11,75. — Tr. : C, 55,34 ; H, 6,13 ; N, 11,52.

Isomérisation :



Nous avons opéré sans isoler intermédiairement l'adduct.

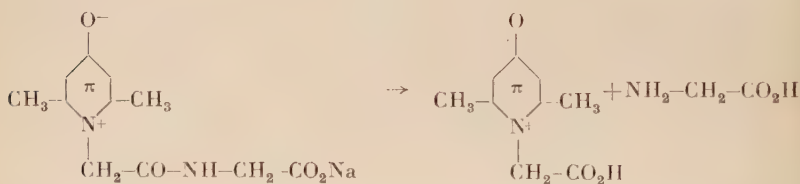
A 2 g de glycyglycine dissous dans 4 cm³ d'une solution de soude à 15 p. 100, on ajoute 1,60 g de dipropynylcétone dans l'alcool éthylique.

Après avoir évaporé les solvants sous vide, on dissout le résidu dans 8 cm³ d'eau et on chauffe à reflux 4 heures. On évapore l'eau sous vide jusqu'à environ 2 cm³. Par addition d'acide chlorhydrique dilué au 1/3 jusqu'à pH : 4 (papier pH) on obtient des cristaux. Rdt : 30 p. 100 (0,93 g).

On les recristallise dans l'eau bouillante dans laquelle ils sont beaucoup plus solubles que dans l'eau froide. On obtient un produit cristallin blanc qui fond entre 300°-310° (*d*). Spectre U.-V. (Planche XVI).

Anal. (C₁₁H₁₄O₄N₂) : Calc. p. 100 ; C, 55,45 ; H, 5,90 ; N, 11,75. — Tr. : C, 55,52 ; H, 5,96 ; N, 11,82.

Hydrolyse :



43 mg sont dissous dans 3 cm³ chlorhydrique 6 N et chauffés à reflux 8 heures.

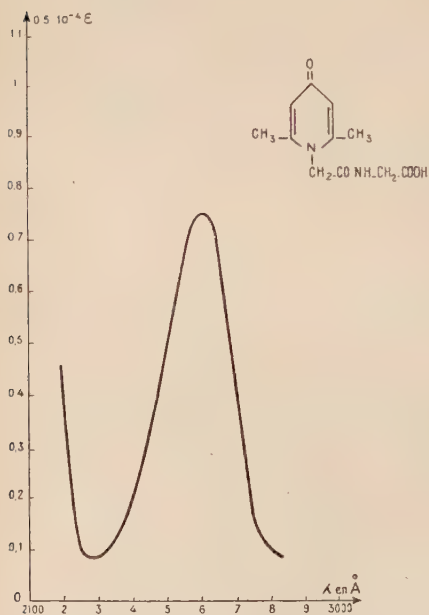


PLANCHE XVI.

On évapore sous vide les solvants. On redissout le résidu dans 2 cm³ d'eau que l'on évapore à nouveau. L'opération est répétée une vingtaine de fois pour que l'acide chlorhydrique soit éliminé. On reprend enfin le résidu par 5 cm³ d'eau.

Chromatographie. — La chromatographie de partage sur papier Durieux a permis d'analyser cet hydrolysate.

Par ce procédé on a séparé et mis en évidence les deux corps que l'équation précédente faisait attendre : la N-carboxyméthyl lutidone et le glycolle.

Le chromatogramme a été développé au butanol acétique selon le procédé décrit précédemment. Les quantités de produits déposées sont de l'ordre de 15 à 20 millièmes de gramme.

a) La N-carboxyméthyl lutidone a été révélée par photographie du chromatogramme en lumière ultraviolette. R_f : 0,57.

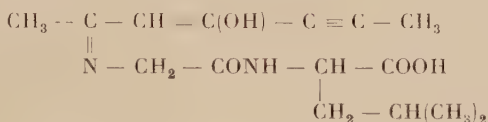
b) Le glycocolle a été révélé par projection sur le chromatogramme d'une solution de ninhydrine dans le butanol acétique.

Isomérisation du composé d'addition de la dipropynylcétone et du sel de sodium de la glycylléucine. — Le processus est le même que précédemment.

Préparation du composé d'addition de la dipropynylcétone et du sel de sodium de la glycylléucine.

Glycylléucine	1 g
Soude	0,21 g (2 cm ³ de solution)
Dipropynylcétone	0,56 g

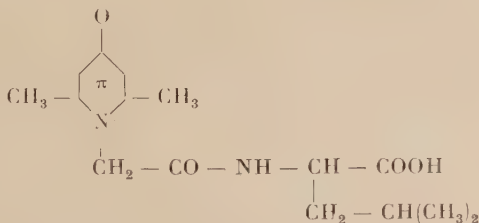
Rdt : 0,95 g (62 p. 100). P. F. : 169°-172°.



Anal. (C₁₅H₂₂O₄N₂ : 294,21) : Calc. p. 100 : C, 61,20 ; H, 7,53 ; N, 9,51. — Tr. : C, 61,17 ; H, 7,60 ; N, 9,63.

Isomérisation. — Après avoir mélangé une solution de 2 g de dipeptide additionnée de 4 cm³ d'une solution de soude à 21 p. 100 à une solution alcoolique de 1,12 g de dipropynylcétone, on chasse les solvants. Le résidu est dissous dans 8 cm³ d'eau et chauffé à reflux pendant 4 heures. On concentre à 2 cm³ environ.

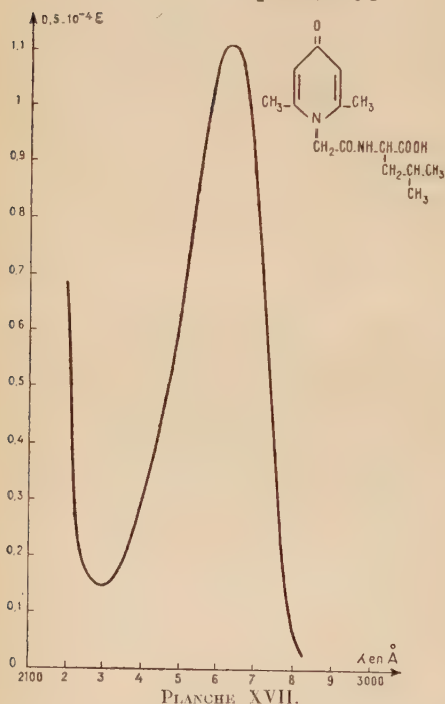
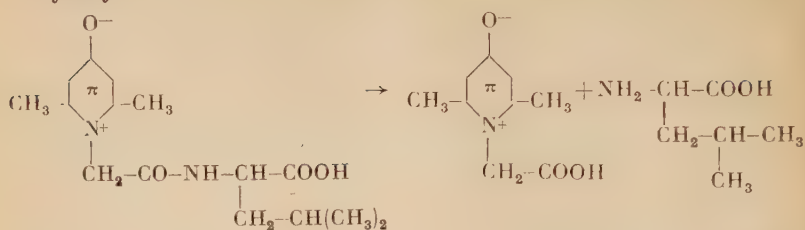
Après addition d'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 4 environ, des cristaux précipitent (en ajoutant un excès d'acide, on obtient le chlorhydrate). On les recristallise dans un mélange hydroalcoolique. Rdt : 35 p. 100 (0,9 g). P. F. : 305°-310° (d) :



Anal. (C₁₅H₂₂O₄N₂) : Calc. p. 100 : C, 61,20 ; H, 7,53 ; N, 9,63. — Tr. : C, 61,10 ; H, 7,22 ; N, 9,55.

Spectre U.-V. (Planche XVII).

Hydrolyse :



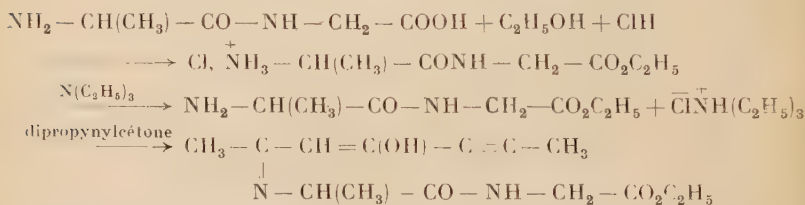
40 mg sont dissous dans 4 cm³ de ClH 6 N et chauffés 8 heures à reflux ; après avoir éliminé l'acide chlorhydrique, on dilue le résidu dans 5 cm³ d'eau.

Chromatographie. —

La séparation chromatographique et les procédés de révélation précédemment décrits ont permis de mettre en évidence dans l'hydrolysat :

- a) la N-carboxyméthyl lutidone ;
- b) la leucine.

Isomérisation de l'adduct de la dipropynylcétone et de l'ester éthylique de l'alanylglycine. — Préparation du composé d'addition :



Les intermédiaires entre le dipeptide et le composé d'addition n'ont pas été isolés à l'état cristallin.

En effet, le chlorhydrate de l'ester éthylique est une poudre amorphe.

D'autre part, étant donné la fragilité habituelle des esters des dipeptides et leur tendance à former des dicétopipérazines, nous avons direc-

tement ajouté la solution de cétone à celle du produit supposé être l'ester éthylique. L'analyse du composé d'addition cristallin justifie notre hypothèse à cet égard.

Préparation du chlorhydrate de l'ester éthylique de l'alanylglycine. — 5 g d'alanylglycine sont dissous dans 100 cm³ d'éthanol absolu saturé de gaz chlorhydrique sec. La solution est chauffée à reflux au bain-marie 1/2 heure. On évapore à sec sous vide et on chasse l'acide chlorhydrique non combiné en dissolvant le résidu dans 30 cm³ d'alcool absolu et évaporant sous vide. L'opération est répétée une dizaine de fois. Abandonné dans un vide potassique, pendant une semaine, le sirop restant se transforme en une poudre. Rdt : 5,7 g.

On dissout cette poudre dans 15 cm³ de méthanol. Par addition de 3 g de triéthylamine, puis addition de 200 cm³ d'éther sec et filtration, on élimine l'ion chlore à l'état de chlorhydrate de triéthylamine.

Aux 3 g de sirop obtenu (Rdt : 50 p. 100), on ajoute 1,6 g de dipropynylcétone en solution dans l'alcool. On évapore à 3 cm³ environ et, par addition d'eau, un produit cristallise. Rdt : 2 g (42 p. 100).

On le purifie par dissolution dans l'alcool et addition d'eau. P. F. : 139°.

Anal. (C₁₄H₂₀O₄N₂ : 280,31) : Calc. p. 100 : C, 59,98 ; H, 7,19 ; N, 9,99. — Tr. : C, 60,00 ; H, 7,34 ; N, 10,00.

Isomérisation. — On chauffe 3 heures à reflux une solution de 0,9 g de l'adduct dans 5 cm³ de diméthylformamide additionné de 3 gouttes d'hydroxyde de triméthylbenzylammonium.

Par refroidissement, on obtient des cristaux que l'on recristallise dans l'éthanol. Rdt : 30 p. 100. P. F. : 209°.

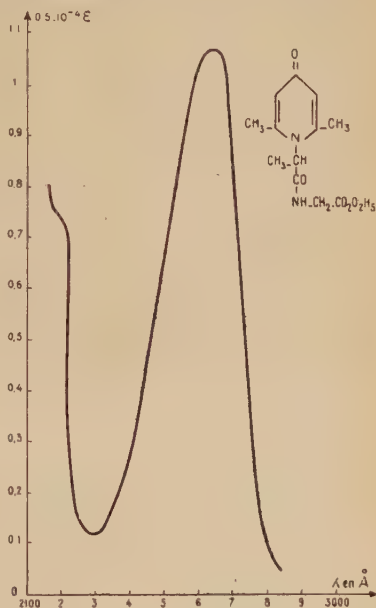
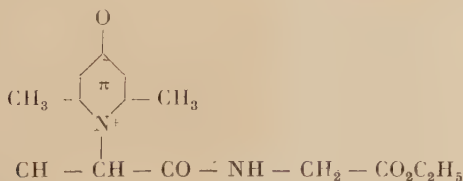
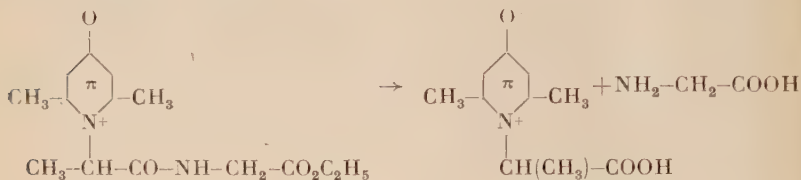


PLANCHE XVIII.

Anal. ($C_{13}H_{20}O_4N_2$) : Calc. p. 100 : C, 59,98 ; H, 7,19 ; N, 9,99. — Tr. : C, 60,26 ; H, 7,54 ; N, 10,33.

Spectre U.-V. (Planche XVIII).

Hydrolyse. — Le procédé est le même que dans les deux cas précédents.



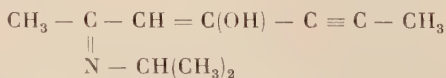
Chromatographie. — Nous retrouvons sur le chromatogramme de l'hydrolysats les deux corps attendus :

- la N(carboxy, méthyl)-méthyl lutidone. $R_f = 8,68$;
- la glycine.

CHAPITRE V

Isomérisation du composé d'addition de la dipropynylcétone et d'une amine simple portant un groupement méthyl en α de l'azote.

Isomérisation du composé d'addition de la dipropynylcétone et de l'isopropylamine. — *a)* Préparation du composé d'addition. — En ajoutant une solution alcoolique de dipropynylcétone à une solution alcoolique d'isopropylamine, Mlle Chauvelier a obtenu un corps cristallisé fondant à 39° .



Nous avons préparé ce corps et l'avons identifié par son point de fusion.

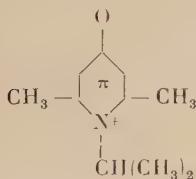
b) Isomérisation du composé d'addition. — Mlle Chauvelier a constaté qu'il ne s'isomérisé pas dans les conditions habituelles, c'est-à-dire par chauffage dans le xylène.

En présence d'un catalyseur, cette transposition est possible.

2 g de l'adduct recristallisé deux fois dans un mélange éther-éther de pétrole sont dissous dans 5 cm³ de diméthylformamide additionné de 10 gouttes de triton B. La solution est chauffée 3 heures au bain d'huile à 150° (au bout de quelques secondes, le liquide devient brun). Le solvant est évaporé sous vide ; il reste dans le ballon un produit brun cristallisé ; après recristallisation dans le xylène, on obtient des cristaux encore fortement colorés. Le moyen le plus efficace pour les décolorer a été leur traitement au noir animal en milieu aqueux. L'eau est alors éliminée par évaporation.

Deux recristallisations, la première dans le xylène, la seconde dans un mélange cyclohexane-acétone, ont donné de belles aiguilles blanches. Ces aiguilles sont très solubles dans l'eau et deviennent déliquescents si on les abandonne à l'air humide. Rdt : 1,3 g (63 p. 100).

P. F. : Le corps obtenu fond une première fois entre 49° et 53°, puis se solidifie et fond à nouveau à 133°.



L'analyse a eu lieu sur le produit venant d'un exsiccateur à vide, les pesées étant effectuées rapidement.

Anal. (C₁₀H₁₅ON : 165,22) : Calc. p. 100 : C, 72,68 ; H, 9,09 ; N, 8,48. — Tr. : C, 72,68 ; H, 9,05 ; N, 8,60.

Spectre U.-V. (Planche XIX).

Les courbes montrent que le spectre d'absorption de la N-éthyl lutidone et celui de la N-isopropyl lutidone coïncident exactement entre 2300 et 2800 Å.

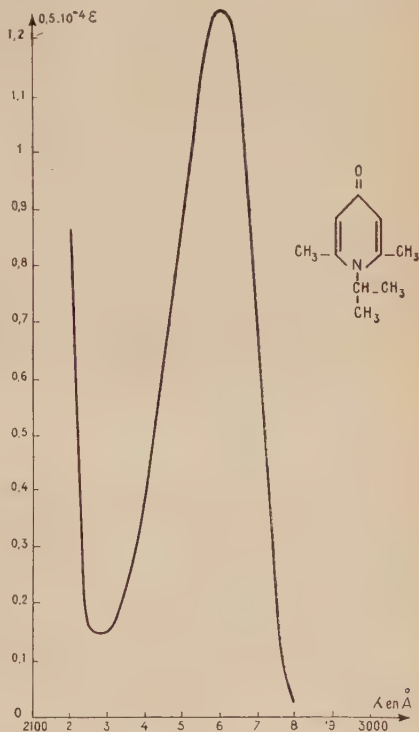


PLANCHE XIX.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons étudié :

1° *L'addition de la dipropynylcétone sur les amino-acides.*

Nous avons isolé à l'état cristallin les composés d'addition de la cétone et :

- a) des acides aminés libres
- b) de leurs sels de calcium,
- c) de leurs sels de sodium, dans quelques cas seulement.

2° *La transposition des composés d'addition en lutidone N-substituée.*

Celle-ci s'est révélée beaucoup plus délicate que dans le cas des composés d'addition d'amines simples.

a) Nous avons montré que l'on peut isomériser dans l'eau les composés d'addition de la cétone et des sels de sodium d'acides aminés ne portant pas de substituant en α de l'azote : glycolle, β -alanine, acide ϵ -amino-caproïque.

Cette réaction ne permet pas d'obtenir de quantité appréciable du produit cherché dans le cas où l'acide aminé est substitué en α de l'azote.

b) L'étude des facteurs de transposition dans le cas du composé d'addition du glycolle nous a permis de montrer que les conditions de pH ont une grande importance et qu'un pH alcalin est nécessaire pour que la réaction aboutisse à la formation de lutidone N-substituée cherchée.

Cependant, cette condition nécessaire n'est pas suffisante dans le cas des amino-acides portant un groupement en α de l'azote.

c) Devant cet échec, nous avons tenté de résoudre le problème en étudiant l'addition de la dipropynylcétone sur les amides de ces acides aminés et la transposition des composés ainsi obtenus.

Dans tous les cas étudiés, l'addition a lieu très aisément et les adducts obtenus sont remarquablement stables. Ils peuvent, sans décomposition appréciable, subir des chauffages prolongés à des températures relativement élevées (150°). Mais dans ces conditions, qui normalement sont celles utilisées pour la transposition des adducts d'amines simples, il n'est pas possible d'observer la formation de lutidones N-substituées correspondantes.

d) C'est pourquoi nous avons étudié systématiquement la transposition des adducts d' α -amino-amides.

Nous avons pu montrer que le triton B, hydroxyde de benzyltriméthylammonium, est un bon catalyseur de la réaction dans certaines limites de température.

Des essais multiples nous ont permis de constater que le diméthylformamide semble être un solvant de choix pour ces opérations.

e) A partir des lutidone-amides ainsi obtenus, nous avons préparé les lutidone-acides correspondants, mettant ainsi au point une méthode de préparation de ces substances.

Dans plusieurs cas, nous avons prouvé la structure d'une lutidone N-substituée soit par comparaison avec le même produit obtenu par une autre voie, soit par identification du produit de dégradation (cas de la N(carboxamido, méthyl)-méthyl lutidone).

3° Grâce à la technique ainsi mise au point, nous avons pu réaliser, d'abord, l'addition de la dipropynylcétone sur l'azote aminé terminal de quelques dipeptides, puis la transposition.

L'hydrolyse du produit ainsi obtenu nous a permis de mettre chromatographiquement en évidence les acides-lutidone carboxyliques correspondant aux amino-acides à groupement NH_2 libre dans les peptides étudiés.

4° L'intérêt du triton B comme catalyseur et du diméthylformamide comme solvant dans des réactions de ce type a pu être démontré dans le cas de l'isopropylamine.

En effet, cette amine donne un composé d'addition qui jusqu'à ce jour n'avait pu être transposé en N-isopropyl lutidone, quelles que soient les conditions opératoires.

L'emploi de notre technique nous a permis de réaliser cette transposition et d'obtenir la N-isopropyl lutidone.

*(Laboratoire de Chimie organique
(Professeur PRÉVOST)
Faculté des Sciences, Paris).*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS SOLIDES RÉFRACTAIRES A BASE DE ZIRCON ET DE LA STABILISATION DE LA ZIRCON CUBIQUE (*)

Par H. J. STÖCKER

INTRODUCTION

Les études consacrées aux matériaux réfractaires ont pris, au cours des dernières années, un développement considérable. D'une part, l'importance croissante de la préparation de métaux de haute pureté a conduit les métallurgistes à rechercher des matériaux réfractaires très purs et doués d'une grande inertie chimique. D'autre part, le développement de nouvelles métallurgies telles que celles du titane a nécessité la mise au point de matériaux susceptibles de résister à température élevée à l'attaque chimique de ces métaux souvent très réactifs. Enfin, dans le développement de l'énergie atomique, les réfractaires jouent un rôle primordial : ils peuvent être employés comme combustibles, comme matériaux de gainage, comme modérateurs. Ces multiples applications ont nécessité l'utilisation de matériaux doués de nouvelles propriétés physiques et chimiques.

Les composés à base de silice constituent encore, du point de vue tonnage, les matériaux réfractaires les plus importants. Mais leur utilisation est limitée au domaine des températures moyennes et leur résistance chimique en milieu réducteur est relativement faible. Dans les expériences nécessitant la réalisation de températures plus élevées,

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 14 juin 1960 devant la Commission d'examen.

on utilise comme réfractaires d'autres oxydes : l'alumine, la chaux, la glucine, la magnésie, la thorine, la zircon. Parmi ces oxydes, la zircon joue un rôle particulièrement important. Elle présente, comme matériau réfractaire de grands avantages :

1° Sa température de fusion est très élevée (2 680°), supérieure à celle de tous les autres oxydes, sauf la thorine et la magnésie.

2° Sa résistance à l'action réductrice des gaz et de nombreux éléments est excellente, très supérieure à celle de la magnésie par exemple.

3° Elle résiste également très bien à l'action des produits basiques, acides et de nombreux sels.

4° Son prix de revient est relativement faible, très inférieur à celui de la glucine ou de la thorine.

Mais la zircon pure ne peut être utilisée comme réfractaire par suite de sa transformation allotropique qui s'accompagne d'une importante anomalie dilatométrique et provoque la détérioration rapide des matériaux de zircon au cours des traitements thermiques. Il est donc nécessaire de stabiliser l'une des variétés allotropiques. Le problème de la stabilisation de la zircon présente un très grand intérêt non seulement du point de vue pratique mais également du point de vue théorique. En effet, le mécanisme de cette stabilisation et la nature des « zircons stabilisés » sont encore fort mal connus. C'est ce problème que nous avons essayé de résoudre en utilisant différentes méthodes de la chimie physique et de la métallographie, en particulier, les diagrammes de rayons X.

Il était tout d'abord nécessaire de disposer d'une méthode rigoureuse de préparation des composés réfractaires à base de zircon. Le domaine d'application de cette méthode devait être suffisamment étendu afin que tous nos échantillons puissent être obtenus dans les mêmes conditions de préparation et de traitement thermique. La méthode de coprécipitation à l'état amorphe s'est avérée extrêmement féconde : elle nous a permis d'obtenir dans des conditions parfaitement reproductibles de nombreuses solutions solides et des composés dont la préparation à partir des oxydes cristallisés était très délicate, sinon impossible.

Nous avons pu ainsi étudier les modifications de structure de la zircon provoquées par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers. L'addition à la zircon de certains oxydes de métaux bivalents ou trivalents entraîne une évolution de la maille quadratique de la zircon pure vers une maille cubique. Pour une teneur suffisante en oxyde d'addition, on obtient donc alors une solution solide cubique stable dans un certain domaine de température.

L'étude de son domaine d'homogénéité et de la structure des produits de sa décomposition nous a montré que cette phase pouvait être considérée comme une solution solide à point eutectoïde. Si la tempé-

rature eutectoïde est suffisamment basse, la solution solide présente une certaine stabilité au cours des différents traitements thermiques : c'est une zirconé stabilisée. Ainsi les « zircones stabilisées » nous apparaissent comme un cas particulier très important des nombreuses solutions solides cubiques formées par la zirconé avec des oxydes de métaux bivalents ou trivalents.

Ces expériences nous ont permis de préciser le mécanisme de la stabilisation de la zirconé et la nature des zircones stabilisées. Nous avons pu en déduire des règles simples qui permettent de prévoir le pouvoir stabilisant vis-à-vis de la zirconé d'un oxyde donné.

Enfin, notre travail a été complété par une étude des composés qui apparaissent dans les systèmes formés par la zirconé avec les oxydes de métaux tétravalents.

Notre exposé sera divisé en cinq parties :

I. - Méthodes de préparation et d'étude des composés réfractaires à base de zirconé.

II. — Influence de la dissolution d'oxydes étrangers sur la structure de la zirconé quadratique.

III. — Étude des solutions solides cubiques de la zirconé.

IV. — La stabilisation de la zirconé cubique.

V. — Étude de quelques systèmes formés par la zirconé avec des oxydes de métaux tétravalents.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de préparation et d'étude des composés réfractaires à base de zirconé.

Les réactions à l'état solide entre oxydes réfractaires sont souvent difficiles par suite de la faible réactivité même à haute température des oxydes cristallisés. Ainsi, les réactions entre la zirconé et d'autres oxydes réfractaires ne peuvent être effectuées que par chauffage prolongé à des températures supérieures à 1 300°. On a parfois tenté d'éviter les difficultés du chauffage à haute température en utilisant comme produit de départ des sels qui se décomposent au cours du chauffage en donnant naissance à des oxydes doués d'une réactivité supérieure. L'emploi de cette méthode n'a cependant pas permis d'abaisser au-dessous de 1 200° la température de formation des composés et des solutions solides réfractaires à base de zirconé (1).

Dans notre travail nous avons utilisé pour la préparation de ces solutions solides et de ces composés la méthode de coprécipitation à l'état amorphe (2) (3). Nous décrirons tout d'abord le mode opératoire puis nous exposerons les principaux avantages de cette méthode de préparation.

A. Description de la méthode de coprécipitation à l'état amorphe.

— Les oxydes hydratés ou les hydroxydes sont précipités par l'ammoniaque ou par la soude à partir d'une solution aqueuse des sels des deux composants. Les sels généralement utilisés sont l'oxychlorure de zirconium $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) et le chlorure ou le nitrate du métal d'addition. Nous avons évité l'emploi des sulfates : en effet, le sulfate d'ammonium qui se forme au cours de la coprécipitation peut être adsorbé par le précipité. Sa température de volatilisation étant plus élevée que celle du nitrate ou du chlorure, on peut dans certains cas observer une attaque des oxydes précipités et la régénération du sulfate de départ au cours du séchage.

Pour réaliser la coprécipitation dans de bonnes conditions, il est indispensable d'ajouter rapidement à la solution la quantité d'ammoniaque ou de soude nécessaire afin d'éviter la précipitation successive des deux oxydes. On peut aussi verser la solution saline dans un excès de base. Dans le cas où l'hydroxyde du métal d'addition n'est pas soluble dans l'ammoniaque, il est toujours préférable d'utiliser cette base pour la précipitation, car les sels d'ammonium adsorbés peuvent facilement être éliminés par volatilisation. Dans la plupart de nos expériences, la précipitation est effectuée à la température ordinaire.

Certains hydroxydes sont plus ou moins solubles dans les solutions de sels d'ammonium par exemple $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ ou même dans l'ammoniaque ou dans la soude (MoO_3). Nos expériences nous ont cependant montré que lorsque la solubilité de l'hydroxyde n'est pas trop élevée, il est possible de réaliser une précipitation quantitative en mettant à profit le pouvoir adsorbant du précipité de zircone hydratée. On doit alors utiliser des solutions concentrées et éviter le lavage du précipité. Mais le meilleur mode opératoire dans ce cas consiste à précipiter les hydroxydes en milieu non aqueux, par exemple en milieu alcoolique. En effet, l'oxychlorure de zirconium et le chlorure de magnésium sont solubles dans l'alcool. On peut alors effectuer la précipitation par l'ammoniaque sans craindre la redissolution du précipité. Après filtration ou centrifugation, nous avons vérifié dans toutes nos expériences l'absence totale dans le filtrat des ions des métaux d'addition. Le lavage du précipité est impossible lorsque la solubilité dans l'eau de l'hydroxyde du métal d'addition est trop élevée comme c'est le cas pour la chaux. Le chlo-

rapides (13). Il faut signaler que l'on a trouvé dans la nature des zircons légers métamictisés, ZrSiO_4 (14), qui contiennent de la silice amorphe et de la zirconne cubique. Dans ce cas l'existence de la zirconne cubique est probablement due à l'irradiation par des produits radioactifs.

D'après certains auteurs, une quatrième forme rhomboédrique pourrait être obtenue par chauffage prolongé de la zirconne à $1\,900^\circ$ (15), mais l'existence de cette forme n'a jamais été confirmée.

b) Détermination des paramètres cristallins. — Nous avons mesuré les paramètres cristallins des formes monoclinique et quadratique de la zirconne pure. Les paramètres de la forme monoclinique obtenue par chauffage à $1\,300^\circ$ de l'oxychlorure $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sont $a = 5,137\text{ kX}$; $b = 5,200\text{ kX}$; $c = 5,304\text{ kX}$; $\beta = 80^\circ 48'$.

Ces valeurs sont assez différentes des valeurs trouvées dans la littérature (en kX) :

a	b	c	β
5,14	5,20	5,30	80°48' d'après nos expériences (4)
5,17 ₄	5,26 ₆	5,30	80°48' (6)
5,21	5,26	5,37 ₅	80°32' (10) (15)
5,16	5,25	5,29	80°10' (16)

Il convient de signaler que ces différentes mesures avaient été effectuées avec des produits assez impurs.

Nos résultats sont confirmés par un travail récent de Fischer et Hoffmann (17) qui ont trouvé des valeurs des paramètres cristallins identiques aux nôtres.

La cristallisation par chauffage de 2 minutes à 650° de la zirconne amorphe précipitée nous a donné la zirconne quadratique métastable. Ses paramètres sont :

$$a = b = 5,075 \pm 0,005\text{ kX}; c = 5,156 \pm 0,005\text{ kX};$$

$\frac{c}{a} = 1,016$, valeurs en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres auteurs (6).

Nous adopterons la valeur de la température de transformation déterminée pour nos produits : $1\,100^\circ$, au cours du chauffage et 970° au cours du refroidissement, mais il faut se garder d'attribuer à ces chiffres une valeur absolue car la température de transformation de la zirconne dépend beaucoup de la pureté et du mode de préparation de l'échantillon (1).

B. Modifications de la structure de la zirconne quadratique provoquées par la dissolution de faibles quantités d'oxydes étrangers.
— La zirconne pure cristallisée à partir de l'état amorphe à 650° possède

la structure quadratique ($\frac{c}{a} = 1,016$). La précipitation de la zirconé en présence de quantités de l'ordre de 1 p. 100 mol. de certains oxydes étrangers provoque une variation du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique (8). Nous avons préparé une solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ à 1 p. 100 mol. d'oxyde de manganèse par coprécipitation à partir d'un mélange convenable d'oxychlorure de zirconium et de chlorure MnCl_2 en présence d'eau oxygénée. La cristallisation est effectuée par chauffage de 5 minutes à 750° dans l'hydrogène pour assurer la réduction du manganèse qui se trouve à l'état tétravalent dans le précipité. On obtient ainsi, après cristallisation, une phase quadratique. Son diagramme de Debye-Scherrer est analogue à celui de la zirconé pure mais le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille est égal à 1,010 ($a = 5,081 \text{ kX}$; $c = 5,132 \text{ kX}$) (fig. 2 a).

La solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ à 2 p. 100 mol. MnO est également quadratique mais le rapport $\frac{c}{a}$ est alors 1,006 ($a = 5,082 \text{ kX}$; $c = 5,112 \text{ kX}$) (fig. 2 b). Enfin, la solution solide à 3 p. 100 MnO est sensiblement cubique ($\frac{c}{a} \approx 1$) (fig. 2 c).

La dissolution de quantités croissantes d'oxyde de manganèse MnO dans la zirconé provoque donc une diminution du rapport $\frac{c}{a}$ des axes

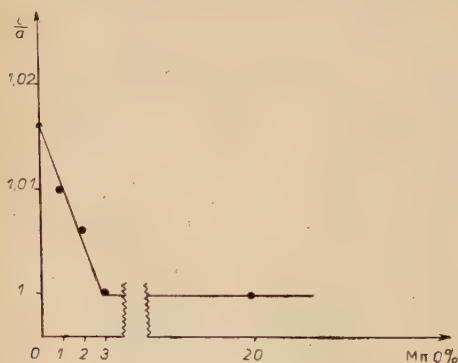


Fig. 3.

Variation du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ en fonction de la teneur en oxyde de manganèse.

de la maille quadratique (fig. 3). Pour une teneur suffisante en oxyde MnO , on aboutit à une solution solide cubique. Des résultats analogues ont été obtenus en ajoutant à la zirconé de faibles quantités de magnésie.

Il résulte de ces expériences qu'il n'existe pas de discontinuité mesurable entre la structure de la zirconé quadratique et celle des solutions solides cubiques.

Inversement, il est possible de préparer des solutions solides quadratiques telles que le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille soit supérieur au rapport $\frac{c}{a} = 1,016$ des axes de la zircone (fig. 4). Par exemple, nous avons préparé des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ par coprécipitation à partir d'un mélange de solutions d'oxychlorure de zirconium et de chlorure TiCl_3 . Le titane à l'état trivalent dans le précipité s'oxyde immédiatement à l'état d'ion tétravalent.

Nous avons mesuré les paramètres de deux solutions solides contenant 10 et 15 p. 100 mol. de TiO_2 :

TiO_2 p. 100 mol.	(a kX)	(c kX)	$\frac{c}{a}$
0	5,075	5,156	1,016
10	5,060	5,182	1,024
15	5,040	5,173	1,026

Le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille augmente lorsque la teneur en rutile de la solution solide augmente.

La dissolution dans la zircone d'oxydes étrangers peut donc provoquer soit une augmentation, soit une diminution du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique (8). Dans ce dernier cas, on aboutit, pour une teneur suffisante en oxyde d'addition, à une solution solide cubique.

Nous étudierons successivement ces deux types de solutions solides de la zircone :

a) les solutions solides quadratiques telles que $\frac{c}{a}$ (solution solide) $> \frac{c}{a}$ (ZrO_2 pure). Nous citerons seulement quelques exemples de ces solutions solides ;

b) les solutions solides cubiques qui sont les plus intéressantes et dont nous décrirons les propriétés essentielles dans le chapitre III.

C. Étude des solutions solides quadratiques de la zircone. —

La zircone forme des solutions solides quadratiques du premier type $\left[\left(\frac{c}{a} \right) \text{ solution solide} > \left(\frac{c}{a} \right) \text{ zircone pure} \right]$ avec des oxydes de métaux trivalents (B_2O_3), tétravalents (GeO_2 , TiO_2 , SnO_2), pentavalents (V_2O_5) et hexavalents (MoO_3). Les solutions solides de type $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$ sont préparées par la méthode habituelle de coprécipitation, à partir d'un mélange de solutions de sels ou d'oxydes solubles, par exemple l'oxy-

chlorure de zirconium et le chlorure stanneux SnCl_2 ou l'oxyde de germanium GeO_2 .

Pour la préparation des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, on dissout d'abord l'oxyde V_2O_5 dans l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant quelques gouttes d'alcool. Après ébullition et dilution, la solution présente la couleur bleue caractéristique de la présence d'ions V^{4+} . Le vanadium est alors précipité à l'état tétravalent (précipité noir) et s'oxyde rapidement lors de la précipitation (précipité beige).

Enfin, les solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MoO}_3$ et $\text{ZrO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ sont préparées en mettant à profit la possibilité de fixer sur le précipité de zircone hydratée le molybdate d'ammonium et le borate d'ammonium, formés lors de la précipitation. Les précipités sont centrifugés et ne peuvent être lavés. Dans ce cas, il est évidemment difficile de connaître avec précision la composition de la solution solide. Cependant, nous n'avons trouvé dans le filtrat que de faibles traces d'ions bore ou molybdène.

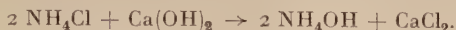
Dans tous les cas, on obtient, après cristallisation, des phases quadratiques telles que le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille soit supérieur à 1,016. Nous avons mesuré les paramètres cristallins de quelques-unes de ces solutions solides :

Solution solide	ZrO_2 pur	15 o/o TiO_2	15 o/o SnO_2	5 o/o V_2O_5	10 o/o MoO_3	GeO_2		
						5 o/o	10 o/o	20 o/o
a (kX)	5,075	5,040	5,074	5,062	5,076	5,070	5,065	5,013
c (kX)	5,156	5,173	5,21	5,186	5,175	5,175	5,188	5,205
$\frac{c}{a}$	1,016	1,026	1,027	1,025	1,020	1,021	1,024	1,038

Il convient de noter que tous les oxydes qui forment avec la zircone des solutions solides quadratiques métastables telles que $\frac{c}{a}$ (solution solide) $> \frac{c}{a}$ (zircone pure) forment aussi des composés avec la zircone. Mais, inversement, certains oxydes peuvent former des composés avec la zircone sans que leur dissolution augmente le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique.

Parmi les oxydes étudiés ci-dessus, l'oxyde de germanium occupe une position particulière. En effet, sa dissolution dans la zircone abaisse notablement la température de transformation monoclinique-quadratique. Cette propriété intéressante de l'oxyde de germanium sera étudiée au chapitre V.

rure d'ammonium inévitablement adsorbé par le précipité peut alors réagir sur la chaux au cours du traitement thermique suivant la réaction :



Dans ce cas nous effectuons la précipitation par une solution ammoniacale de carbonate ou d'oxalate d'ammonium. On obtient ainsi un mélange de zircone hydratée et d'oxalate ou de carbonate de calcium qui peut être lavé à l'eau.

Dans certains cas la précipitation de l'hydroxyde correspondant à la valence désirée du métal peut être difficile ou impossible. Il est alors intéressant d'effectuer la précipitation d'un hydroxyde correspondant à un état de valence supérieur ou inférieur. La réduction ou l'oxydation du précipité amorphe est généralement très facile. Ainsi pour précipiter l'oxyde de titane TiO_2 , il est commode d'utiliser une solution de chlorure de titane trivalent (TiCl_3) ; l'ion Ti^{+++} s'oxyde rapidement au cours de la précipitation à l'état d'ion tétravalent Ti^{++++} . Au contraire, le manganèse est précipité à l'état trivalent ou tétravalent et il est facilement réduit à l'état bivalent en effectuant la cristallisation du coprecipité par chauffage dans l'hydrogène.

La méthode de coprecipitation doit donc être modifiée suivant la nature de l'oxyde ajouté à la zircone et celle des produits de départ.

Le précipité obtenu est un gel volumineux qui est lavé, filtré ou centrifugé et séché à 110° dans l'air ou sous vide pendant plusieurs jours. Le séchage provoque une réduction importante de volume (environ 50 fois). Le gel séché est souvent translucide et l'examen aux rayons X montre qu'il est amorphe.

Suivant la nature de l'oxyde d'addition, la cristallisation commence à des températures variant entre 400° et 800° . Dans la plupart de nos expériences, la cristallisation est effectuée par un chauffage de 2 à 5 minutes à 750° dans l'air, dans l'hydrogène ou dans l'argon. Cette température a été choisie pour éviter la décomposition des phases métastables à base de zircone qui commence souvent vers 800° .

Les échantillons destinés à l'étude aux rayons X sont broyés avant le traitement thermique afin d'éviter toute transformation du réseau cristallin par broyage. On sait, en effet, qu'une telle transformation se produit pour la zircone quadratique.

La cristallisation commence en un point de l'échantillon et se propage en quelques secondes en provoquant parfois un échauffement visible. L'échantillon translucide devient alors opaque.

B. Principaux avantages de la méthode de coprecipitation. — La méthode de coprecipitation présente deux avantages notables :

1° Elle permet de préparer des phases métastables à la température ordinaire par chauffage du précipité amorphe à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation (application de la règle d'Ostwald). Au cours de notre travail nous avons souvent utilisé cette propriété et nous avons pu préparer ainsi des composés nouveaux (4). D'autre part, comme nous le verrons, il est possible d'obtenir ainsi d'importants renseignements sur les phases de haute température d'un système d'oxydes.

2° Elle permet d'accroître considérablement la vitesse de formation des composés ou des solutions solides. Cet accroissement de la vitesse de réaction doit être attribué d'une part à l'état d'extrême dispersion des oxydes dans le coprecipité, d'autre part à la grande réactivité des corps à l'état amorphe.

Nous avons mis en évidence cet accroissement de la vitesse de réaction en étudiant la formation du composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ du système zircone-rutile (2). La réaction à l'état solide à partir d'un mélange équimoléculaire de zircone fondue et de rutile très finement pulvérisés est extrêmement lente. Après 33 heures de chauffage à 1300° , le diagramme de Debye-Scherrer du produit obtenu présente les interférences du composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$, mais également celles de la zircone et du rutile (fig. 1 a). Au contraire, la réaction entre les oxydes coprecipités à l'état amorphe est extrêmement rapide. Après une minute de chauffage à 750° , le diagramme de Debye-Scherrer ne présente que les interférences du composé orthorhombique $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ (fig. 1 b). Après 10 minutes de chauffage à 1250° , les raies du diagramme sont d'une grande finesse, ce qui indique l'existence d'un très bon état de cristallisation (fig. 1 c).

La vitesse de réaction dépend surtout de la réactivité et de l'état de cristallisation de l'oxyde d'addition à la température de cristallisation de la zircone. C'est ainsi qu'il n'est pas possible d'accroître notablement par notre méthode la vitesse de formation du zircon ZrSiO_4 : la réactivité de la silice à 750° est trop faible. De même, la vitesse de réaction est relativement faible lorsque les températures de cristallisation des deux oxydes sont trop différentes : par exemple, la zircone et la chaux en proportion équimoléculaire réagissent lentement à 750° pour former le zirconate CaZrO_3 . Au contraire, lorsque les conditions de cristallisation des deux oxydes amorphes sont voisines et lorsque la cristallisation est fortement exothermique, les vitesses de réaction sont extrêmement élevées : la formation des composés $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ et $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ des systèmes zircone-rutile et zircone-cassitérite s'effectue par chauffage d'une minute seulement à 750° (2) (4).

La méthode de coprecipitation semble donc posséder un vaste domaine d'application et peut être employée pour de nombreuses études sur les systèmes d'oxydes réfractaires. Elle permet d'éviter les broyages répétés des oxydes cristallisés et de diminuer notablement les températures

et les durées de chauffage. Elle s'avère une méthode très rapide pour la préparation de séries d'échantillons : il suffit de disposer de solutions molaires des sels considérés dont on mélange des volumes convenables pour préparer la solution à précipiter.

C. Principales méthodes d'étude. — Le chauffage des échantillons à des températures comprises entre 1 300° et 1 450° a été effectué dans un four à éléments de chauffage en siliciure de molybdène (superkanthal). Pour les chauffages à des températures comprises entre 1 500° et 2 000°, nous avons utilisé un four à gaz (Degussa-Lilliput). Notre principale méthode cristallographique a été la méthode de Debye-Scherrer en rayonnement rigoureusement monochromatique (méthode Guinier) qui permet d'obtenir une très bonne résolution aux faibles angles de diffraction. Le rayonnement utilisé est celui du cobalt CoK_α ($\lambda \text{K}_\alpha = 1,7853 \text{ kX}$). Nous avons employé comme étalon le chlorure de sodium ($a = 5,628 \text{ kX}$). Pour certaines déterminations très précises, nous avons utilisé le diffractomètre à compteur de Geiger-Müller de la Compagnie Générale de Radiologie fonctionnant en rayonnement rigoureusement monochromatique.

Les essais dilatométriques ont été effectués sur un dilatomètre Chevenard à enregistrement mécanique ou optique.

Annexe. — Les résultats obtenus par la méthode de coprécipitation nous ont incité à envisager d'autres modes de préparation de composés métastables à partir de l'état amorphe (3). Nous avons obtenu des couches d'oxydes réfractaires amorphes par évaporation sous vide ($7 \cdot 10^{-6} \text{ mm de Hg}$).

1° Le rutile TiO_2 peut être évaporé par chauffage sous vide dans une nacelle de tungstène. Le film amorphe recueilli sur une plaque de verre cristallise par chauffage à 500° dans l'air. Le produit obtenu a la structure de l'anatase.

2° La zircone peut être évaporée par chauffage sous vide dans une nacelle de tungstène ou de tantale. Le film amorphe obtenu cristallise par chauffage de 10 minutes à 700° et on obtient ainsi la forme quadratique de la zircone métastable à la température ordinaire.

CHAPITRE II

Influence de la dissolution d'oxydes étrangers sur la structure de la zircone quadratique.

La possibilité de préparer par la méthode de précipitation à l'état amorphe des phases métastables à la température ordinaire se révèle particulièrement intéressante pour l'étude des formes de haute tempé-

rature de la zirconne. La zirconne présente, en effet, plusieurs variétés allotropiques : une variété de basse température monoclinique et une forme quadratique de haute température. L'existence d'une variété cubique (5) de la zirconne pure est fortement contestée (6). Il est impossible de conserver par trempe à la température ordinaire la forme de haute température (7).

Nous avons préparé la zirconne quadratique par la méthode de précipitation à l'état amorphe et nous avons étudié les modifications de la structure provoquées par la dissolution de faibles quantités d'oxydes étrangers (8) (9). Nos expériences nous ont montré que, suivant la nature de l'oxyde d'addition, la maille cristalline de la zirconne quadratique pouvait évoluer soit vers une maille cubique, soit au contraire, vers une maille plus déformée.

Nous décrirons, tout d'abord, les différentes structures de la zirconne pure et nous préciserons leurs paramètres cristallins. Nous étudierons ensuite l'évolution de la structure de la zirconne quadratique provoquée par la dissolution d'oxydes étrangers.

A. Différentes structures de la zirconne pure. — a) Méthodes de préparation. — Deux variétés allotropiques de la zirconne pure sont connues avec certitude :

1° La forme monoclinique stable de la température ordinaire à 1 100° environ. Sa structure est du type fluorine fortement déformé (10).

2° La forme quadratique stable au-dessus de 1 100°. Sa structure est aussi du type fluorine légèrement déformé (6).

La transformation monoclinique \rightarrow quadratique s'accompagne d'une contraction. La forme quadratique ne peut être conservée par trempe à la température ordinaire quelle que soit la vitesse de refroidissement : elle se transforme toujours en donnant la variété monoclinique. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible conductibilité thermique de la zirconne qui rend impossible une trempe efficace. On obtient la forme quadratique à l'état métastable par décomposition à des températures inférieures à 600° de certains composés comme l'oxychlorure de zirconium $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (6).

De même, la forme quadratique peut être préparée par cristallisation de l'oxyde amorphe vers 650° (11).

Elle est très instable et se transforme en zirconne monoclinique par broyage, par chauffage au-dessus de 800°, ou même spontanément à la température ambiante au bout de quelques mois.

La variété cubique pourrait être obtenue à l'état métastable, à basse température, par deux méthodes :

— L'oxydation anodique du zirconium (12) : on obtient ainsi à la surface du métal un film extrêmement mince de zirconne cubique.

— Le bombardement de la zirconne monoclinique par des neutrons

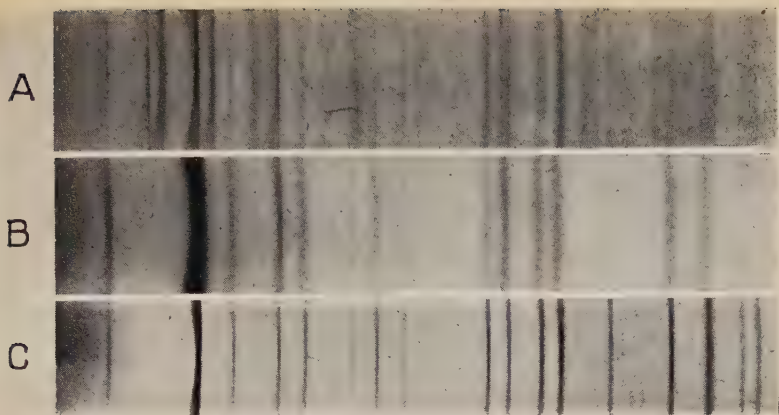


Fig. 1.

Étude par les diagrammes de Debye-Scherrer de la formation du composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$.

- a) A partir d'un mélange de zircone et de rutile cristallisés. Après 33 heures de chauffage à 1300°C , le diagramme présente des interférences du composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ mais aussi celles de la zircone et du rutile ;
 b) à partir du coprecipité des oxydes amorphes. Après 1 minute de chauffage à 750°C , le diagramme ne présente que les interférences du composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$;
 c) après 10 minutes de chauffage à 1250°C , le produit obtenu présente un très bon état de cristallisation.

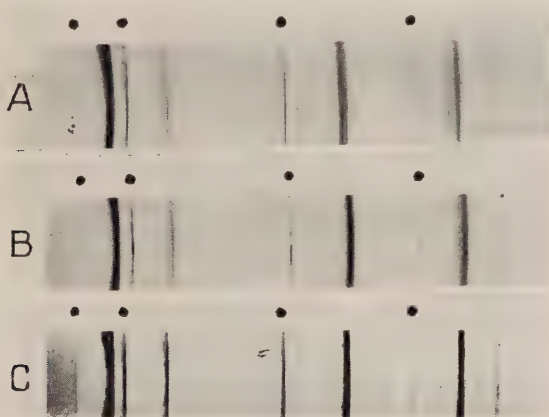


Fig. 2.

Mise en évidence par les diagrammes de Debye-Scherrer de la variation du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ en fonction de la teneur en oxyde de manganèse.

- a) $\text{ZrO}_2 - 1 \text{ p. } 100 \text{ MnO}$ $\frac{c}{a} = 1,010$; b) $\text{ZrO}_2 - 2 \text{ p. } 100 \text{ MnO}$ $\frac{c}{a} = 1,006$;
 c) $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ p. } 100 \text{ MnO}$ $\frac{c}{a} = 1$ (solution solide cubique) ;

● = étalon NaCl.

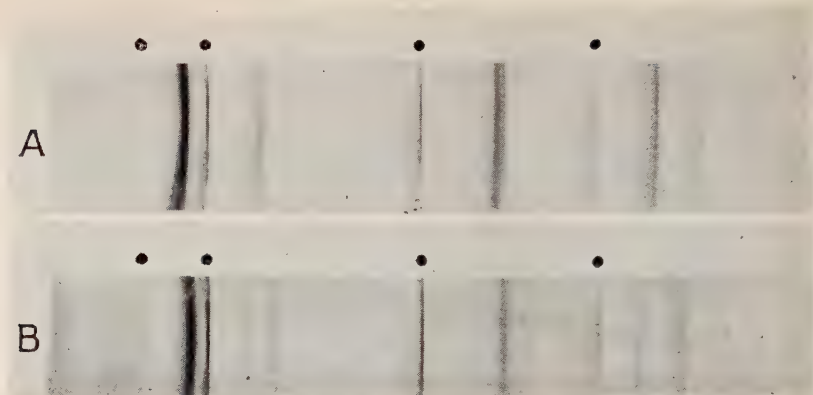


Fig. 4. — Variation du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$.

a) ZrO_2 pur ; b) $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ p. } 100 \text{ TiO}_2$; ● = étalon NaCl.

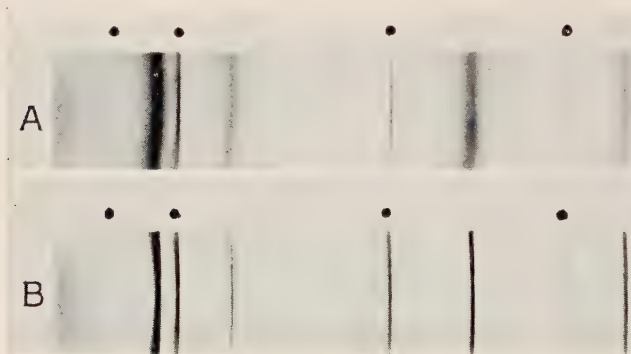


Fig. 5.

Diagrammes de Debye-Scherrer des solutions solides cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ (a) et $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ (b). On notera la différence d'état de cristallisation.

● = étalon NaCl.

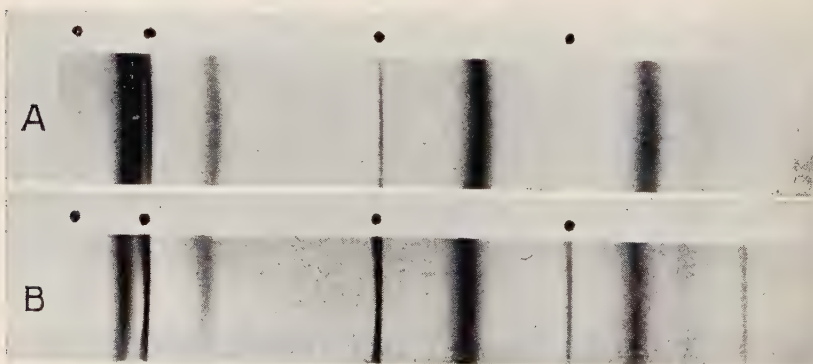


Fig. 6.

Diagrammes de Debye-Scherrer des solutions cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

a) $\text{ZrO}_2 - 5,27 \text{ p. } 100 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; b) $\text{ZrO}_2 - 17,65 \text{ p. } 100 \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

On notera la variation du paramètre cristallin. ● = étalon NaCl.

PLANCHE II

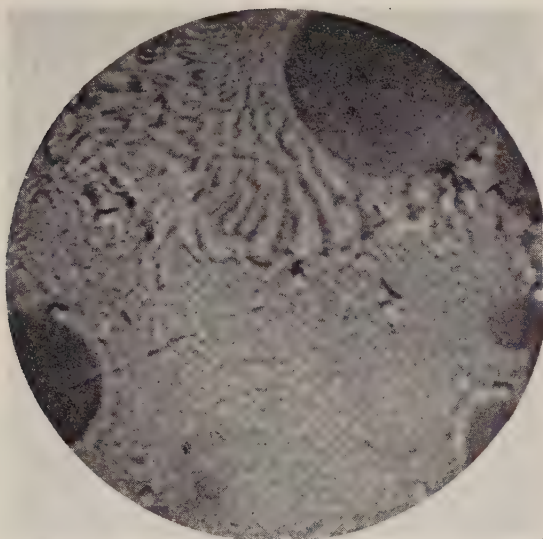


Fig. 7.

Apparition d'une structure perlitique au cours de la décomposition à 1200° de la solution solide cubique $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$.

× 2 000.

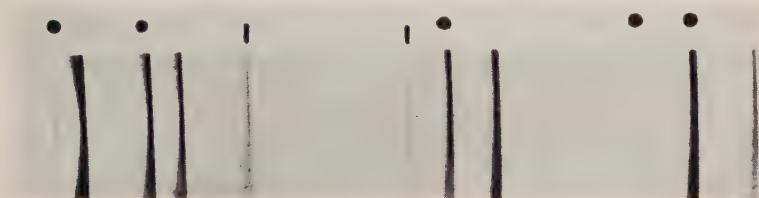


Fig. 8.

Diagramme de Debye-Scherrer du composé de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

- | = raies supplémentaires de la structure pyrochlore.
- = étalon NaCl.

PLANCHE II (suite)

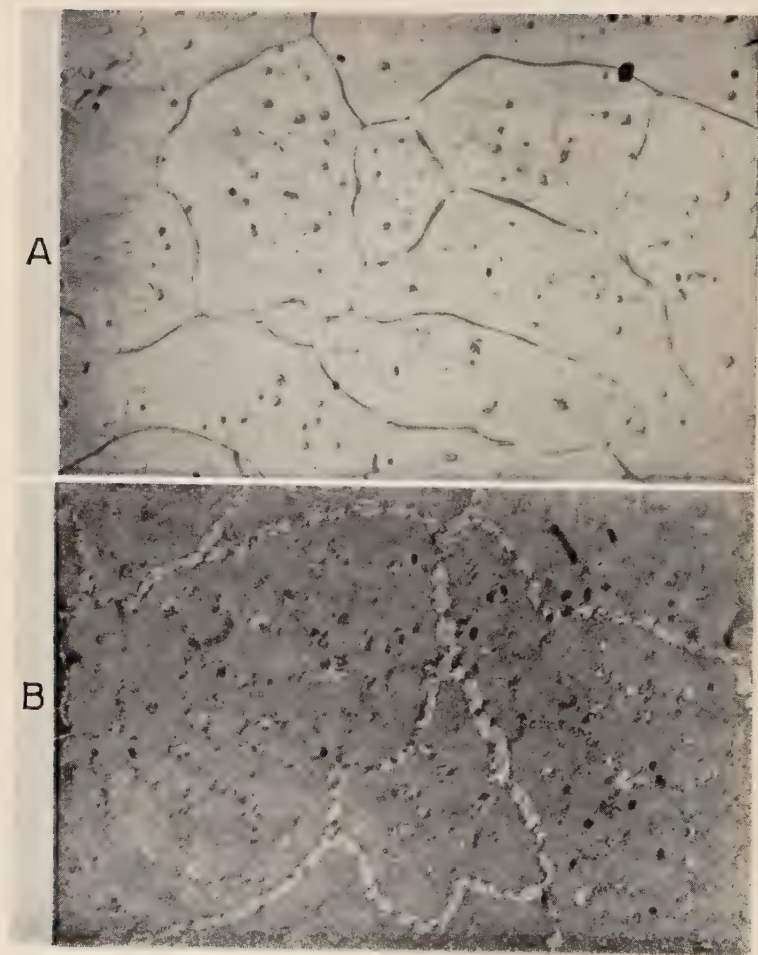


Fig. 10.

Précipitation proeutectoïde de la zircone le long des joints de grains
d'un échantillon de zircone stabilisée à la chaux.

a) Échantillon fondu au four solaire et trempé ;

b) Échantillon recuit à 1300° C.

× 1 000.

CHAPITRE III

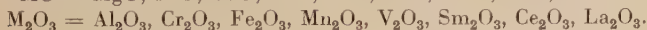
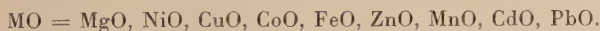
Étude des solutions solides cubiques de la zirconé.

L'étude des modifications de la structure de la zirconé provoquées par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers nous a permis de mettre en évidence la possibilité de formation de solutions solides cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ lorsque la teneur en oxyde d'addition est suffisante. De nombreux travaux résumés dans une publication de Dietzel et Tober (1) ont été consacrés à l'étude des solutions solides cubiques formées par la zirconé avec des oxydes de métaux bivalents ou trivalents.

D'après les résultats de ces recherches, les seuls oxydes formant avec la zirconé des solutions solides cubiques seraient la chaux, la magnésie, les oxydes de scandium et d'yttrium et certains oxydes de terres rares.

Nos expériences nous ont permis de montrer qu'en réalité de nombreux oxydes de métaux bivalents ou trivalents étaient susceptibles de former avec la zirconé des solutions solides cubiques de stabilité variable (18) (19). Nous décrirons tout d'abord la préparation et la structure de ces solutions solides ; nous étudierons ensuite leur stabilité au cours de différents traitements thermiques (20).

A. Préparation à l'état métastable des solutions solides cubiques formées par la zirconé avec des oxydes de métaux bivalents et trivalents. — Nous préparons par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ contenant de 10 à 50 p. 100 moles d'oxydes MO et M_2O_3 . Les oxydes étudiés sont les suivants :



La précipitation est effectuée par l'ammoniaque sauf dans le cas des échantillons contenant des oxydes de magnésium, nickel, cobalt, zinc et cuivre. Les hydroxydes de ces métaux sont, en effet, solubles dans l'ammoniaque ou les solutions aqueuses de sels d'ammonium. La précipitation est alors effectuée par une solution de soude à 5 p. 100. La cristallisation des gels séchés, amorphes, est généralement assurée par un chauffage de 2 à 5 minutes à des températures comprises entre 600° et 750° dans l'air. Cependant, la cristallisation des solutions solides contenant les oxydes FeO , MnO , V_2O_3 et Ce_2O_3 est effectuée par chauffage dans l'hydrogène : les éléments d'addition possèdent, en effet,

dans le coprécipité un état de valence supérieur (Fe^{+++} , Mn^{++++} , V^{++++} , Ce^{++++}). Dans les conditions de cristallisation choisies (750° dans l'hydrogène) le bioxyde de cérium n'est pas totalement réduit en oxyde Ce_2O_3 . Il se forme dans ces conditions un oxyde intermédiaire entre bioxyde et sesquioxyde et les données du tableau I se rapportent à cet état de valence intermédiaire. A plus haute température, le bioxyde est totalement réduit en oxyde Ce_2O_3 .

Après cristallisation du coprécipité on constate que l'on obtient dans tous les cas une solution solide cubique de type fluorine comme le montre l'étude de la position et de l'intensité des raies du diagramme de Debye-Scherrer (Tableau I).

Lorsque la cristallisation est effectuée dans l'air, par exemple, pour la solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ les raies du diagramme sont relativement larges (fig. 5 a). Il est, cependant, facile de distinguer ce diagramme de celui de la zircone quadratique pure (type CaF_2 déformé), car l'élargissement des raies est uniforme. Au contraire, lorsque la cristallisation est effectuée dans l'hydrogène par exemple pour la solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$, les raies du diagramme de Debye-Scherrer sont d'une grande finesse (fig. 5 b). Nous attribuons cette amélioration de l'état de cristallisation à l'intervention simultanée au cours du chauffage de deux processus exothermiques : la cristallisation du coprécipité et la réduction par l'hydrogène.

La mise en solution solide de l'oxyde d'addition est révélée par la variation du paramètre cristallin de la phase cubique en fonction de la teneur en oxyde d'addition (fig. 6 a et 6 b). Par exemple, nous avons mesuré les paramètres cristallins des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$:

$\text{ZrO}_2 - 5,27$ p. 100 mol. Fe_2O_3 (10 p. 100 mol. $\text{FeO}_{1,5}$) ; $a = 5,08$ kX.
 $\text{ZrO}_2 - 17,65$ p. 100 mol. Fe_2O_3 (30 p. 100 mol. $\text{FeO}_{1,5}$) ; $a = 5,03$ kX.

Nous avons également mesuré les paramètres de quelques-unes des solutions solides limites préparées :

$\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$. . .	5,06 kX	$\text{ZrO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. . .	5,03 kX
$\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$. . .	5,08 »	$\text{ZrO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$. . .	5,06 »
$\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$. . .	5,10 »	$\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. . .	5,08 »
$\text{ZrO}_2 - \text{ZnO}$. . .	5,10 »	$\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. . .	5,08 »
$\text{ZrO}_2 - \text{CdO}$. . .	5,12 »		

Remarques. — 1° On n'observe pas la formation de solutions solides cubiques entre la zircone et les oxydes de béryllium et de plomb. On peut attribuer ce phénomène à la différence très élevée entre les rayons ioniques du zirconium d'une part, du béryllium et du plomb d'autre part ($\text{Zr}^{4+} = 0,79$ kX ; $\text{Be}^{++} = 0,35$ kX ; $\text{Pb}^{++} = 1,20$ kX) (1).

(1) Nous avons adopté les valeurs des rayons ioniques déterminées par Green (21).

2° Le seul composé rencontré dans les différents systèmes étudiés est le zirconate de plomb PbZrO_3 du type pérovskite qui apparaît après cristallisation d'un coprécipité $\text{ZrO}_2 - \text{PbO}$ à 50 p. 100 moles PbO . Dans un échantillon contenant 20 p. 100 moles PbO on rencontre deux phases : la zirconé quadratique et le composé PbZrO_3 . Après chauffage

TABLEAU I

Oxyde d'addition en o/o mol.	Structure de l'oxyde d'addition	Phases obtenues après chauffage		
		5 minutes 600°-750°	4 heures à 1250°	1 minute à 2200°
15 MgO	Cubique	C	M + O	C
50 MgO	"	C + O	"	C + O
30 NiO	"	C	"	C
50 NiO	"	C + O	"	C + O
30 CoO	"	C	"	C
50 CuO	"	C + O	"	—
50 ZnO	Hexagonal	C + O	"	C + O
10 FeO	Cubique	C + M *	" **	—
30 FeO	"	C *	" **	—
20 MnO	"	C *	C **	—
50 MnO	"	C + O *	C + O **	—
50 CdO	"	C + O	M + O	—
50 $\text{AlO}_{1,5}$	Rhomboédrique	C	M + O	C
20 $\text{CrO}_{1,5}$	"	C	"	C + M
50 $\text{CrO}_{1,5}$	"	C + O	"	C
10 $\text{FeO}_{1,5}$	"	C	" ***	—
30 $\text{FeO}_{1,5}$	"	C	" ***	—
50 $\text{VO}_{1,5}$	"	C + O	" **	—
20 $\text{MnO}_{1,5}$	Cubique	C	" ***	C (2 h à 700°)
50 $\text{MnO}_{1,5}$	"	C + O	C + Mn_2O_4 ***	C (2 h à 700°)
50 $\text{CeO}_{1,5}$	Hexagonal	C *	P *	—
50 $\text{LaO}_{1,5}$	"	C	P	P

C = Solution solide cubique.

P = Composé pyrochlore.

** = Chauffé dans l'argon.

(O) = Oxyde d'addition.

M = Phase monoclinique.

* = Chauffé dans l'hydrogène.

*** = Chauffé dans l'oxygène.

de cet échantillon à 950° pendant 2 heures, la zirconé quadratique métastable se transforme en zirconé monoclinique ; en même temps, les raies du diagramme du composé s'affinent ce qui indique une amélioration de l'état de cristallisation. Le système $\text{ZrO}_2 - \text{PbO}$ est donc analogue au système $\text{ZrO}_2 - \text{BaO}$. Il ne comprend que les oxydes purs et

le composé ABO_3 . Il se distingue nettement du système $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ dans lequel apparaît le domaine étendu d'une phase cubique de type CaF_2 .

Nous n'avons pu préparer le composé CdZrO_3 précédemment signalé (22) et dont l'existence nous paraît improbable. Un échantillon contenant 50 p. 100 moles CdO présente, après cristallisation à 750° , la phase cubique de type fluorine et l'oxyde de cadmium et, après chauffage à $1\,000^\circ$, la zirconite monoclinique et l'oxyde de cadmium.

B. Étude de la stabilité des solutions solides cubiques de la zirconite. — Nous avons étudié la stabilité au cours de différents traitements thermiques de solutions solides cubiques obtenues par la méthode de coprécipitation. Les échantillons sont chauffés à des températures comprises entre 800° et $1\,250^\circ$. Les échantillons contenant des oxydes susceptibles de s'oxyder à un état de valence supérieure sont chauffés soit dans l'argon ($\text{ZrO}_2 - \text{FeO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{CoO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$), soit dans l'hydrogène ($\text{ZrO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{ZrO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$).

À la suite de ces traitements thermiques, toutes les solutions solides étudiées sont décomposées en donnant naissance soit à la zirconite monoclinique et à l'oxyde d'addition, soit à la zirconite monoclinique et à un composé dans le cas particulier des solutions solides zirconite-oxydes de terres rares.

Nous étudierons successivement ces deux modes de décomposition.

1° Décomposition de la solution solide cubique sans formation de composé. — Les solutions solides cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ se décomposent par chauffage suivant le schéma :



où :



La décomposition commence à 850° et elle est totale à $1\,000^\circ$. La vitesse de décomposition dépend de la nature de l'oxyde d'addition et de la composition de la solution solide. La décomposition est toujours irréversible : en aucun cas la phase cubique de type fluorine ne peut être régénérée par chauffage à sa température de formation (750°). Par chauffage à plus haute température, certaines solutions solides cubiques sont régénérées. La solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ est régénérée dès $1\,180^\circ$. À cette température la solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ est instable mais elle se reforme par chauffage à $1\,400^\circ$. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Duwez (23) et de Dietzel (1) ; dans le diagramme d'équilibre zirconite-magnésie le domaine de stabilité de la phase cubique du type CaF_2 cesse au-dessous de $1\,300^\circ$. Il résulte de ces expériences que la phase cubique métastable obtenue par cris-

tallisation des oxydes amorphes représente l'état du système à haute température. Nous avons envisagé la régénération à haute température de la phase cubique dans d'autres systèmes $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{CoO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Il est indispensable pour réaliser ces expériences d'atteindre des températures très élevées et d'assurer un refroidissement très rapide de l'échantillon. Nous chauffons de petits échantillons (diamètre 3 mm environ) contenant de 30 à 50 p. 100 d'oxyde d'addition, au chalumeau hydrogène-oxygène pendant une minute seulement pour éviter la vaporisation de l'oxyde d'addition. Le support utilisé est constitué de zircone pure en poudre. La température atteinte superficiellement est voisine de $2\,200^\circ$, mais le gradient de température est très important. On observe généralement la fusion partielle de l'échantillon. La trempe brutale est assurée par l'arrêt du courant d'hydrogène : l'échantillon est refroidi par le courant d'oxygène presque instantanément jusqu'à 500° environ. L'examen aux rayons X montre que les échantillons ainsi traités sont constitués de trois phases :

Solution solide cubique.	. . .	80 p. 100 environ
Zircone monoclinique	. . .	10 » »
Oxyde d'addition	. . .	10 » »

La teneur en phase cubique de l'échantillon peut encore être augmentée en éliminant par polissage mécanique les couches superficielles. On élimine ainsi la zone chauffée à la température la plus élevée qui est appauvrie en oxyde d'addition par suite de la volatilisation de cet oxyde et la zone la plus froide qui a été en contact avec le support pendant le chauffage. On peut ainsi augmenter jusqu'à plus de 90 p. 100 la teneur en phase cubique des échantillons contenant les oxydes de nickel et de cobalt. Par chauffage entre $1\,000^\circ$ et $1\,200^\circ$ de la solution solide cubique obtenue à haute température on observe sa décomposition totale ou partielle.

Nous avons étudié par la méthode micrographique la décomposition de la solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$ pour déterminer les structures des produits de la décomposition.

Après chauffage de l'échantillon à $1\,200^\circ$ pendant 15 minutes, la zircone et l'oxyde de nickel apparaissent sous forme de lamelles alternées. Cette structure rappelle tout à fait celle de la perlite des aciers (fig. 7). La réaction commence le long des joints de grains et se propage ensuite vers l'intérieur des cristaux. Nous avons obtenu des structures analogues au cours de la décomposition des solutions solides cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{CoO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Il ne nous a pas été possible de réaliser des expériences analogues pour les solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{CuO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{CdO}$, l'oxyde d'addition étant éliminé par volatilisation au cours du chauffage au chalumeau.

Il résulte de ces expériences que les diverses solutions solides cubiques

étudiées sont des phases stables à haute température dont le diagramme d'équilibre présente un point eutectoïde (20).

Nos résultats sont en contradiction avec ceux de Dietzel et Tober (1) et de Ruff et Ebert (6) : d'après ces auteurs, la zircone ne formerait pas de solution solide cubique avec les oxydes d'aluminium, de nickel et de cobalt. Nous pensons que ce désaccord peut s'expliquer de deux manières :

a) dans les expériences de ces auteurs le refroidissement des échantillons n'était pas suffisamment rapide, de sorte que la solution solide cubique se décomposait au cours du refroidissement ;

b) les échantillons étaient préparés à partir d'un mélange des oxydes cristallisés. Leur homogénéité était certainement inférieure à celle de nos échantillons préparés par coprécipitation.

D'autre part, la réactivité des oxydes cristallisés est très inférieure à celle des oxydes amorphes. Dans ces conditions, il était nécessaire de prolonger le chauffage à haute température et les pertes par vaporisation de l'oxyde d'addition devenaient très importantes.

La formation à haute température des solutions solides cubiques de la zircone est un résultat important dont on peut déduire deux conséquences principales :

a) l'état métastable réalisé par cristallisation à basse température des précipités amorphes représente pour les systèmes étudiés un état de haute température. Il est possible de déduire de cette observation d'importants renseignements pour l'établissement des diagrammes d'équilibre ;

b) tous les oxydes de métaux bivalents ou trivalents que nous avons étudiés forment avec la zircone des solutions solides de même type. Le diagramme d'équilibre de ces phases cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ présente un point eutectoïde. Leur stabilité est déterminée avant tout par la valeur de la température eutectoïde. Si cette température est élevée (cas des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{CoO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{ZnO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$), la décomposition peut se produire à haute température ; elle est alors très rapide et une trempe brutale est nécessaire pour conserver la phase cubique à la température ordinaire. Au contraire si la température eutectoïde est basse (cas des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$), la vitesse de décomposition est faible et la phase cubique peut être conservée à la température ordinaire par refroidissement relativement lent.

La stabilité des solutions solides cubiques de la zircone est donc d'autant plus grande que la température eutectoïde est moins élevée. Les solutions solides les plus intéressantes du point de vue pratique seront celles pour lesquelles la température eutectoïde sera la plus basse. Elles constituent les « zircons stabilisés » qui seront étudiées en détail dans le chapitre IV.

2° **Décomposition de la solution solide cubique avec formation d'un composé.** — Les solutions solides cubiques métastables $\text{ZrO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$

et ZrO_2 — La_2O_3 se décomposent par chauffage en donnant naissance à un composé. Par chauffage à 1000° d'un échantillon contenant 33 p. 100 moles d'oxyde d'addition, on observe l'apparition sur le diagramme de Debye-Scherrer de raies supplémentaires de faible intensité. On peut attribuer l'apparition de ces raies à la formation d'un composé de type pyrochlore $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (24) (fig. 8).

L'existence d'un composé de ce type dans les systèmes ZrO_2 — La_2O_3 et ZrO_2 — Ce_2O_3 a été récemment démontrée par Roth (25) et par Casey, Katz et Orr (26). Sa structure est très voisine de celle de la fluorine et peut être considérée comme une surstructure de cette dernière. La longueur de l'arête de la maille est voisine de 10,5 kX pour tous les composés du type pyrochlore à base de zirconé. Elle est donc sensiblement le double de la longueur de l'arête de la maille des solutions solides cubiques de la zirconé actuellement connues (5,0-5,3 kX). Les diagrammes de Debye-Scherrer seront donc extrêmement voisins (27). Ils se distingueront seulement par la présence dans le diagramme des phases pyrochlore de raies supplémentaires faibles dont l'intensité est déterminée par la différence des facteurs de structure des cations et par l'état d'ordre des lacunes dans le réseau des ions oxygène.

Par recuit prolongé à 750° C et 900° C des phases pyrochlore il est impossible de régénérer la phase cubique : la transformation de cette phase en phase pyrochlore est irréversible. La phase cubique est donc métastable et ne se forme qu'à partir des oxydes amorphes.

On peut penser que la phase cubique représente un état de haute température du système et qu'elle est susceptible de subir une transformation du type ordre-désordre : phase cubique type fluorine (état désordonné) \rightarrow phase pyrochlore (état ordonné).

Cependant, après chauffage à 2000° C suivi d'une trempe, nous n'avons pu constater la disparition des raies supplémentaires dans le diagramme du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Il faut noter que l'existence d'un état désordonné de ce composé est peu vraisemblable par suite de la grande différence des rayons ioniques de l'ion La^{+++} (1,14 kX) et de l'ion Zr^{++++} (0,79 kX). Un traitement thermique analogue n'a pu être effectué sur le composé $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par suite de l'oxydation très rapide de l'ion Ce^{+++} en ion Ce^{++++} . L'existence d'une transformation pourrait vraisemblablement être démontrée pour d'autres composés du type pyrochlore.

CHAPITRE IV

La stabilisation de la zirconé cubique.

Les expériences décrites dans les chapitres précédents nous ont permis de mettre en évidence l'existence de nombreuses solutions solides cubiques de la zirconé possédant un point eutectoïde. Si la

température eutectoïde est suffisamment basse, leur décomposition au cours des traitements thermiques après chauffage à haute température est extrêmement lente. Ces phases cubiques douées d'une remarquable stabilité constituent les zircons stabilisés.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord quelques-unes des propriétés essentielles des zircons stabilisés par la magnésie, l'oxyde de manganèse et la chaux.

Le mécanisme de la stabilisation de la zircon cubique est encore fort mal connu. Il nous a paru possible de déduire de nos expériences différents renseignements sur les conditions de cette stabilisation. Nous exposerons nos conclusions dans une deuxième partie de ce chapitre.

A. Étude de quelques types de zircons stabilisés. — Nous étudierons successivement les systèmes binaires zircon-magnésie, zircon-prot oxyde de manganèse et zircon-chaux.

a) **Système zircon-magnésie.** — Le système zircon-magnésie d'une grande importance industrielle a fait l'objet de très nombreux travaux (1) (6) (23) (28).

Les résultats de ces différentes études présentent une concordance satisfaisante en ce qui concerne la nature des phases constituant le système. Mais il subsiste de très notables divergences sur les limites des phases et en particulier sur la composition eutectoïde.

27 p. 100 mol. MgO d'après P. Duwez et collaborateurs (23).

14 p. 100 mol. MgO d'après A. Dietzel et H. Tober (1).

Nous nous sommes proposé de préciser les limites du domaine d'homogénéité de la phase cubique à différentes températures et surtout de déterminer la teneur en magnésie de la solution solide de composition eutectoïde. Cette détermination est extrêmement importante : c'est en effet à la composition eutectoïde que la phase cubique possède le maximum de stabilité.

Le tableau II indique les résultats de nos expériences. Après cristallisation à 750° C (1 minute) du coprécipité des oxydes amorphes, la phase cubique de type fluorine apparaît seule dans les échantillons contenant de 3 à 30 p. 100 mol. de MgO. Pour des teneurs en magnésie supérieures à 30 p. 100 mol., les raies de ce composé apparaissent sur le diagramme de Debye-Scherrer. A 750° C la phase cubique est métastable ; elle disparaît après un chauffage à 1 100° C pendant une heure et ne peut plus être reformée par un chauffage prolongé à 750° C (3 semaines).

Après le traitement thermique à 1 100°, chaque échantillon est divisé en cinq parties. Quatre parties sont chauffées pendant une heure respectivement à 1 300°, 1 350°, 1 450° et 1 750°. Le chauffage est suivi

d'une trempe à l'air (la trempe à l'eau conduit d'ailleurs à des résultats identiques). On n'observe aucune modification de composition des échantillons par chauffage plus prolongé.

La cinquième partie est chauffée au chalumeau hydrogène-oxygène

TABLEAU II

Résultats de l'étude par les diagrammes de Debye-Scherrer.

o/o mol. MgO	Phases obtenues après chauffage					
	1 300°	1 350°	1 450°	1 750°	2 200° 1 minute	750° 1 minute
2	M	M	M		M	Q
3	M	M	M + C		M + C	C
4	M	M	M + C		M + C	C
6	M	M + C	M + C	M + C	M + C	C
8	M + MgO	M + C	M + C		C	C
10	M + MgO	M + C	M + C	C	C	C
12	M + MgO	M + C	C		C	C
14	M + MgO	M + C	C		C	C
18	M + MgO	M + C	C		C	C
23	M + MgO	C	C		C	C
27	M + MgO	C	C		C	C
30	M + MgO	C + MgO	C + MgO	C	C	C
35	M + MgO	C + MgO	C + MgO	C + MgO	C + MgO	C + MgO

M = Phase monoclinique.
C = Phase cubique.
Q = Phase quadratique.

à 2 200° environ pendant une minute sur un support de zircone pure puis refroidie brusquement par un courant d'oxygène.

Les phases relevées sur les diagrammes de Debye-Scherrer après les différents traitements thermiques sont indiquées dans le tableau II. Les résultats nous permettent d'ébaucher un diagramme d'équilibre (fig. 9). Nous admettons que la phase monoclinique mise en évidence par examen aux rayons X à la température ordinaire s'est formée au cours du refroidissement par transformation de la forme quadratique stable au-dessus de 1 000°. Plusieurs mesures dilatométriques ont d'ailleurs confirmé l'existence de cette transformation. L'amplitude de la variation de longueur de nos échantillons au cours de la transformation est en bonne relation avec l'intensité des raies de diffraction de la zircone monoclinique obtenue après le refroidissement.

Dans notre diagramme, le point eutectoïde est situé à 25 p. 100 mol.

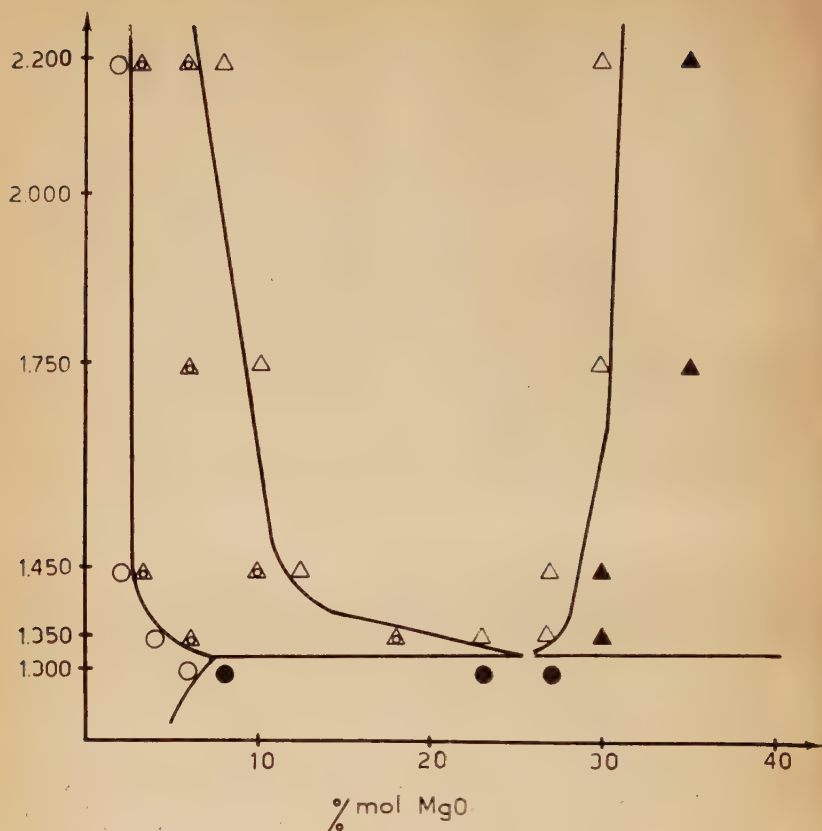


Fig. 9.
Domaine d'homogénéité de la solution solide cubique
dans le diagramme d'équilibre $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$.

- △ = phase cubique ;
- = phase quadratique ;
- ▲ = phase cubique + phase quadratique ;
- ▲ = phase cubique + MgO ;
- = phase quadratique + MgO .

MgO et entre 1300° et 1350°. A haute température il suffit d'une très faible addition (6 p. 100 mol.) de magnésie pour stabiliser la phase cubique.

La composition des échantillons chauffés à 2200° est assez voisine de celle des échantillons métastables obtenus par cristallisation à 750° C

des coprécipités amorphes. On peut en conclure que ces derniers représentent l'état du système à une température encore plus élevée ; d'après la forme du diagramme il semble que le domaine cubique s'élargit encore vers les faibles teneurs en oxyde étranger. Cependant, nous n'avons pu observer l'apparition de la phase quadratique mise en évidence par cristallisation du précipité amorphe.

Notre diagramme est voisin de celui de Duwez mais se distingue très nettement de celui de Dietzel. Il semble que les divergences doivent être attribuées au mode de préparation des échantillons. Le diagramme de Duwez est établi par chauffage à différentes températures de produits préalablement chauffés à très haute température. Au contraire, le diagramme de Dietzel et Tober est établi par simple chauffage à une température donnée d'un mélange d'oxydes cristallisés. Les auteurs précisent, d'ailleurs, que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint dans la plupart de leurs expériences. Nos résultats montrent, cependant, qu'il est possible d'atteindre l'équilibre thermodynamique par simple chauffage à condition d'utiliser comme produits de départ le mélange intime d'oxydes très réactifs qui est obtenu par les méthodes de coprécipitation.

Il faut noter que la possibilité de préparer la solution solide cubique à des températures très légèrement supérieures à la température eutectoïde présente un grand avantage pour l'étude de la décomposition de cette phase. Un simple chauffage de 2 heures à $1\ 300^{\circ}$ suffit pour décomposer totalement une solution solide cubique ZrO_2 27 p. 100 MgO formée à $1\ 350^{\circ}$. Au contraire, un produit de même composition préparé à $1\ 600^{\circ}$ n'est pas entièrement décomposé après 48 heures de chauffage à $1\ 300^{\circ}$ (1).

b) Système zircone-protoxyde de manganèse. — Ce système n'a fait l'objet d'aucune étude car la volatilisation du protoxyde de manganèse interdit son utilisation comme stabilisant de la zircone dans les matériaux réfractaires. Cependant, la solution solide $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ possédant un point eutectoïde à une température relativement basse ($1\ 180^{\circ}$) est douée d'une certaine stabilité. C'est pourquoi nous avons envisagé une étude détaillée de ce système.

Le tableau III indique les résultats de nos expériences. Après cristallisation par chauffage dans l'hydrogène à 750° pendant 10 minutes du coprécipité des oxydes amorphes tous nos échantillons contiennent une phase cubique de type fluorine. Le domaine d'homogénéité de cette phase s'étend de 4 à 22 p. 100 mol. MnO environ. Dans les échantillons contenant plus de 25 p. 100 MnO , on observe la présence du protoxyde de manganèse. Sur les diagrammes de Debye-Scherrer, les raies de diffraction de la phase cubique sont très fines.

Le paramètre cristallin varie très peu avec la teneur en protoxyde de manganèse. Il est très voisin du paramètre de la zircone pure (5,085 kX)

obtenu par extrapolation par Duwez. Il faut remarquer, en effet, que l'ion Mn^{++} a sensiblement le même rayon (0,80 kX) que l'ion Zr^{4+} (0,79 kX).

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite chauffés dans l'hydrogène à différentes températures et refroidis rapidement en amenant la nacelle dans la partie froide du tube-laboratoire. On observe alors la décomposition de la phase cubique en zircone monoclinique et protoxyde de manganèse.

— A 900° la décomposition est très lente. Après 2 heures de chauffage on note seulement la présence de traces de zircone monoclinique. Il est nécessaire de chauffer pendant plusieurs jours à cette température pour observer la décomposition totale de la phase cubique.

— A 1000° la décomposition est plus rapide. Après 30 minutes de chauffage un échantillon contenant 25 p. 100 mol. MnO est constitué d'un mélange de phase cubique et de phase monoclinique dans le rapport 5/1. Après 4 heures de chauffage il ne subsiste plus que des traces de phase cubique et, après 16 heures, la décomposition est totale.

La solubilité du protoxyde de manganèse dans la zircone monoclinique est de 8 mol. p. 100 environ à 1000° . Dans tous nos échantillons le paramètre cristallin de la phase protoxyde de manganèse correspond à celui du protoxyde pur. Il n'existe donc pas de solubilité appréciable de la zircone dans le protoxyde de manganèse.

— A 1150° les phases présentes dans le système sont les mêmes qu'à 1000° .

TABLEAU III

Phases obtenues après chauffage.

o/o Mol. MnO	$800^{\circ} H_2$ 5 minutes	$1000^{\circ} H_2$ 30 minutes	$1000^{\circ} H_2$ 16 heures	$1150^{\circ} H_2$ 4 heures	$1200^{\circ} H_2$ 4 heures
8	C	M	M	M	C + M
12,5	C	M + MnO	M + MnO	M + MnO	C + M
20	C	M + MnO	M + MnO	M + MnO	C
25	C + MnO	M + MnO + C	M + MnO	M + MnO	C + MnO
50	C + MnO	M + MnO + C	M + MnO	M + MnO	C + MnO

M = Phase monoclinique.
C = Phase cubique.

— A 1200° la phase cubique réapparaît seule dans l'échantillon contenant 20 p. 100 mol. MnO . Les échantillons plus pauvres en protoxyde de manganèse contiennent en outre de la zirconé monoclinique et les échantillons plus riches du protoxyde de manganèse libre.

— Au-dessus de 1200° , le protoxyde de manganèse est réduit par l'hydrogène à l'état de manganèse métallique. D'autre part, par chauffage sous argon, on observe une vaporisation intense du protoxyde de manganèse. Les résultats obtenus à ces températures sont donc extrêmement douteux car les échantillons ne sont plus homogènes.

On peut conclure de ces expériences que le domaine d'homogénéité de la solution solide cubique $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ présente un point eutectoïde à 1180° pour une teneur en protoxyde de manganèse égale à 20 p. 100 mol. environ. La forme générale de ce domaine est donc analogue à celle du domaine d'homogénéité de la solution solide cubique zirconé-magnésée.

c) **Système zirconé-chaux.** — Dans notre travail le système zirconé-chaux très important du point de vue pratique a fait l'objet d'une étude séparée. En effet, la méthode de préparation des échantillons par coprécipitation est rendue extrêmement délicate par suite de la solubilité de la chaux. Nous avons préparé nos produits par deux méthodes :

1° La coprécipitation par une solution ammoniacale de carbonate ou d'oxalate d'ammonium.

2° La réaction à l'état solide entre le carbonate de calcium et la zirconé précipitée.

Après chauffage à différentes températures de la solution solide cubique formée, nous n'avons pu observer sa décomposition en zirconé monoclinique et zirconate de calcium. On peut supposer que dans un tel système la température eutectoïde, si elle existe, est trop basse.

La micrographie et les rayons X nous ont permis d'obtenir quelques renseignements sur la forme du domaine d'homogénéité de la phase cubique. Nous avons utilisé un échantillon de zirconé contenant 8 p. 100 mol. de chaux fondu au four solaire (29). L'examen micrographique révèle l'existence d'une seule phase (fig. 10 a) : la solution solide cubique de type CaF_2 .

Après chauffage de cet échantillon à 1300° on voit apparaître sur la micrographie une deuxième phase aux joints de grains de la solution solide cubique (fig. 10 b). L'étude aux rayons X montre que cette seconde phase est de la zirconé monoclinique. D'autre part, l'analyse dilatométrique de cet échantillon permet de mettre en évidence la transformation monoclinique-quadratique de la zirconé.

On peut assimiler cette précipitation de la zirconé aux joints de grains de la phase cubique à la précipitation d'un constituant pro-eutectoïde d'une solution solide. D'après le diagramme d'équilibre proposé par Dietzel le domaine d'homogénéité de la solution solide cubique cesse-

rait, en effet, au-dessous de 850° . Cette valeur très basse de la température eutectoïde explique l'impossibilité d'observer la décomposition de la phase cubique en zircon monoclinique et zirconate de calcium.

A la suite de l'étude de ces différents systèmes, on peut conclure que la stabilité des solutions solides cubiques de la zircon décroît dans l'ordre suivant :

— zircon stabilisée par la chaux (point eutectoïde 850° (extrapolation)) ;

— zircon stabilisée par le protoxyde de manganèse (point eutectoïde 1180°) ;

— zircon stabilisée par la magnésie (point eutectoïde 1350°).

B. Mécanisme de la stabilisation de la zircon cubique. —

Ruff et Ebert, les premiers, ont tenté dès 1929 de déterminer les conditions de stabilisation de la zircon cubique. Puis Dietzel et Tober, en 1953, ont émis de nouvelles hypothèses sur le mécanisme de cette stabilisation. Nous examinerons tout d'abord les règles proposées par ces différents auteurs, puis nous montrerons que les résultats de nos expériences nous conduisent à des conclusions plus satisfaisantes pour l'interprétation du phénomène de la stabilisation de la zircon cubique.

a) **Règles de Ruff et Ebert.** — D'après ces auteurs un oxyde est susceptible de stabiliser la zircon cubique :

1^o si le rayon du cation dans cet oxyde est comparable au rayon de l'ion Zr^{4+} ;

2^o si l'oxyde possède lui-même une symétrie cubique.

La première condition est évidente : la formation de cristaux mixtes entre oxydes n'est possible à la température ordinaire, d'après Goldschmidt, que si la différence des rayons des cations est inférieure à 15 p. 100. Le rayon de l'ion Zr^{4+} étant 0,79 kX, le rayon du cation de l'oxyde d'addition doit être compris entre 0,67 kX et 0,92 kX. A plus haute température la formation de solutions solides est possible même si la différence des rayons cationiques est supérieure à 15 p. 100 : par exemple, l'alumine ($r_{Al} = 0,51$ kX) forme des cristaux mixtes avec la zircon à des températures supérieures à 1850° . Le rayon du cation de l'oxyde d'addition peut donc varier dans de très larges limites.

La deuxième condition est satisfaisante pour la plupart des oxydes stabilisants actuellement connus. Mais il convient de noter qu'il existe très peu d'oxydes satisfaisant à la première condition qui ne soient pas cubiques. Ils cristallisent cependant dans un groupe spatial différent du type fluorine (MgO , CaO = type $NaCl$; Y_2O_3 = type Mn_2O_3).

On conçoit difficilement comment la classe de symétrie pourrait intervenir dans la formation de la solution solide. Nos expériences montrent d'ailleurs que la zircon forme des solutions solides cubiques avec des

oxydes de symétrie différente : hexagonale (ZnO); rhomboédrique (Al_2O_3 , F_2O_3). Il semble donc nécessaire de faire intervenir d'autres facteurs pour expliquer les résultats expérimentaux.

b) Règles de Dietzel et Tober. — On sait que le réseau fluorine est un réseau typiquement ionique. Or, la portion hétéropolaire des liaisons $\text{Zr} - \text{O}$ n'est que de 59 p. 100 d'après Pauling (30). Dietzel et Tober ont pensé que la structure fluorine devait être stabilisée par dissolution dans la zirconé d'oxydes de métaux fortement électropositifs dont la présence tendrait à augmenter le nombre des liaisons ioniques de la phase formée.

Ces auteurs ont résumé leurs conclusions dans la règle suivante : la formation des solutions solides de type fluorine entre la zirconé et un autre oxyde n'est possible que :

1° si le rayon ionique du cation étranger est comparable à celui de l'ion Zr^{4+} ;

2° si les liaisons métal-oxygène dans l'oxyde étranger sont plus ioniques que les liaisons $\text{Zr} - \text{O}$ dans la zirconé. Le cation étranger doit donc être plus électropositif que le zirconium, c'est-à-dire que son électro-négativité dans l'échelle de Gordy et Thomas (31) doit être inférieure à 1,5.

Or, nos expériences montrent que ces règles ne peuvent être rigoureusement appliquées :

1° les protoxydes de cobalt et de nickel forment avec la zirconé à haute température des phases de type fluorine bien que le cobalt et le nickel soient plus électronégatifs que le zirconium ;

2° les bi-oxydes dans lesquels le rayon du cation est inférieur au rayon de l'ion Zr^{4+} , comme le rutile par exemple, ne forment de phases cubiques avec la zirconé ni à l'état métastable ni à haute température. Le rayon cationique du titane tétravalent est cependant comparable à celui du nickel et son électronégativité est plus faible ($\text{Ti}^{4+} = 1,6$; $\text{Ni}^{2+} = 1,8$).

Enfin, il convient de signaler le cas des bi-oxydes de cérium, d'uranium et de thorium. Ces oxydes ont eux-mêmes la structure fluorine ; leurs cations sont plus électropositifs que le zirconium (électronégativité comprise entre 1,3 et 1,4) ; leurs cations ont des dimensions comparables à celles du calcium et on sait que la chaux est un excellent stabilisant de la zirconé cubique. Or, ces oxydes qui satisfont très bien aux règles de Dietzel et Tober ne forment des solutions solides de type fluorine avec la zirconé qu'à très haute température et à forte teneur.

La position d'un oxyde dans l'échelle d'électronégativité est donc insuffisante pour expliquer son influence sur la stabilisation de la zirconé cubique.

c) **Conclusion de nos expériences.** — Nous pensons qu'il existe une différence fondamentale entre la structure et les propriétés des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ d'une part et celles des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$ d'autre part. En effet, le mode de formation de ces phases est différent : c'est un simple mécanisme de substitution pour les solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$ alors que pour les solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$, la substitution doit s'accompagner de la formation de lacunes. D'autre part, la forme du domaine d'homogénéité de la phase cubique est différente suivant la formule de l'oxyde d'addition. Pour des oxydes de types MO et M_2O_3 les domaines d'homogénéité des phases cubiques étendus à haute température se rétrécissent à plus basse température et cessent souvent à un point eutectoïde. Au contraire, les diagrammes d'équilibre : $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ (16), $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$ (32), $\text{ZrO}_2 - \text{ThO}_2$ (33) ne présentent pas cet aspect caractéristique.

Nous remarquons que dans l'échelle des bi-oxydes classés dans l'ordre des rayons cationiques croissants, la zircone occupe une position très particulière, à la limite entre les oxydes de type rutile et les oxydes de type fluorine.

Oxyde	R. cationique	Structure	Paramètre a de la forme cubique	$a/4$
SiO_2	0,42	Quartz		
GeO_2	0,53	Quartz et rutile		
TiO_2	0,68	Rutile		
SnO_2	0,71	Rutile		
ZrO_2	0,79	Fluorine déformée	5,10	1,27
PrO_2	0,92	Fluorine	5,36	1,34
CeO_2	0,94	Fluorine	5,41	1,35
UO_2	0,97	Fluorine	5,46	1,36
ThO_2	1,02	Fluorine	5,58	1,39

La zircone ne semble pouvoir adopter ni la structure rutile car l'ion Zr^{4+} est trop gros, ni la structure fluorine car l'ion Zr^{4+} est trop petit. La forme stable de la zircone possède une structure de type fluorine fortement déformée. Dans la maille de la zircone cubique de paramètre $a = 5,10$ kX, le rayon de l'ion oxygène est $a = 1,27$ kX. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur théorique (1,36 kX) et il est donc nécessaire d'admettre une très forte déformation des ions oxygène. Au contraire dans les bi-oxydes qui suivent la zircone, le volume des mailles cristallines est nettement plus élevé et la valeur du rayon ionique de l'oxygène est très proche de la valeur théorique.

On sait d'autre part à la suite des travaux des différents auteurs (34) (35) (36) (37) que certaines solutions solides cubiques $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$ et $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ ont une structure lacunaire : le réseau des

cations est parfait alors que le réseau des anions présente des lacunes. On peut admettre que l'existence de ces lacunes augmente l'espace disponible pour chacun des anions restants et confère une plus grande stabilité à la phase formée. Cette remarque permet d'expliquer la tendance de la zircone à former des phases de type fluorine avec les oxydes MO ou M_2O_3 dont la dissolution provoque la formation de lacunes dans la maille, plutôt qu'avec les bi-oxydes. Cette observation est d'ailleurs valable pour les oxydes MO_x ($x \leq 2$) de formule différente : par exemple, Ti_3O_5 forme avec la zircone une solution solide cubique lacunaire.

Les expériences décrites au chapitre II fournissent une confirmation du rôle de l'influence des dimensions du cation sur la déformation de la maille fluorine. La dissolution de certains oxydes dans la zircone peut provoquer une augmentation du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique. C'est le cas des bi-oxydes GeO_2 , TiO_2 , SnO_2 dans lesquels le rayon du cation est inférieur au rayon du zirconium tétravalent. La substitution de l'ion Zr^{4+} par des cations plus petits provoque un accroissement de la déformation de la maille cubique. Il en est de même pour les oxydes de type M_2O_5 et MO_3 . Dans ce cas le réseau des anions est probablement parfait et le réseau des cations est lacunaire : en effet, il n'existe pas de position interstitielle de dimensions suffisantes pour admettre la présence d'un ion oxygène en insertion.

L'électronégativité du cation de l'oxyde d'addition semble jouer un rôle important pour la stabilité de la phase cubique formée : les solutions solides les plus stables sont formées par la zircone avec des oxydes de métaux fortement électropositifs : magnésie ($\text{Mg} = 1,2$) ; chaux ($\text{Ca} = 1$), oxyde de manganèse ($\text{Mn} = 1,4$). Nous avons résumé nos résultats dans le diagramme de la figure 11 dans lequel les oxydes d'addition sont classés en fonction de l'électronégativité du cation d'une part et du rapport $\frac{r}{n}$ (r = rayon du cation, n = valence du cation) d'autre part.

Cette classification est certainement arbitraire, mais il nous semble impossible de prendre en considération dans un simple diagramme les facteurs complexes qui interviennent dans la formation des solutions solides. On constate, cependant, qu'il est possible en première approximation de distinguer deux domaines dans ce diagramme :

1° le domaine des oxydes formant avec la zircone des solutions solides quadratiques $\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{cation}} < \left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Zr}^{4+}}$;

2° le domaine des oxydes formant avec la zircone des solutions solides cubiques ou des composés de type pyrochlore $\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{cation}} > \left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Zr}^{4+}}$.

On remarque d'autre part que les oxydes formant avec la zirconie les solutions solides cubiques les plus stables sont les oxydes des métaux les plus électropositifs (magnésie, chaux, oxyde de manganèse). Les

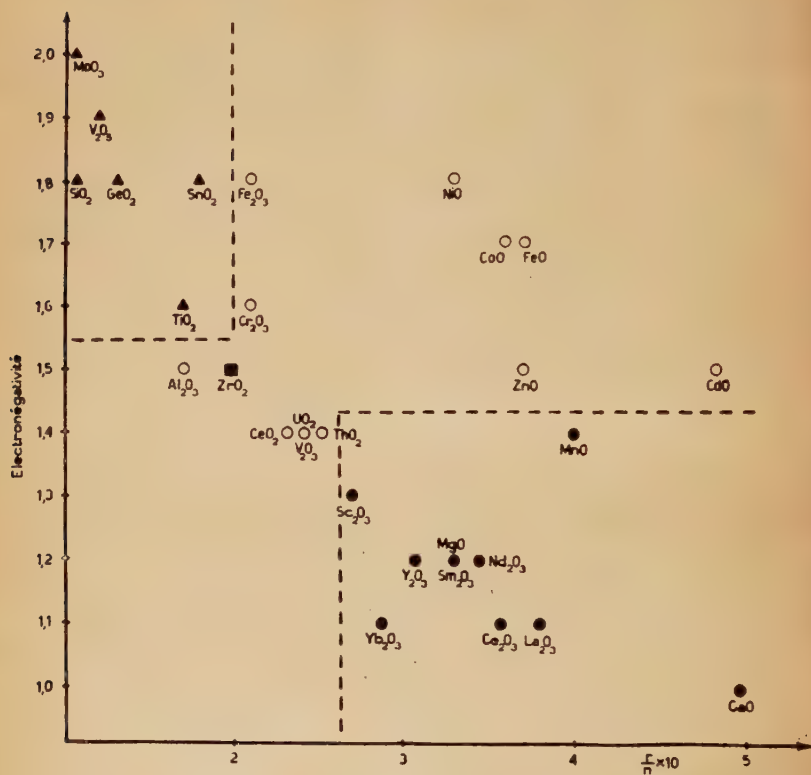


Fig. 11.

oxydes donnant naissance aux « zircons stabilisés » sont situés dans le domaine :

$$\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{cation}} > \left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Zr}} \quad e_{n(\text{cation})} > e_{n(\text{Zr}^{4+})}$$

Enfin, la strontiane et la baryte ne forment pas de solution solide avec la zirconie ; il en est vraisemblablement de même pour la glucine ; les dimensions des ions Sr^{++} et Ba^{++} sont trop élevées ($r_{\text{Sr}^{++}} = 1,12 \text{ kX}$; $r_{\text{Ba}^{++}} = 1,34 \text{ kX}$), celles de l'ion Be^{++} sont trop faibles ($r_{\text{Be}^{++}} = 0,35 \text{ kX}$). Elles s'écartent de plus de 40 p. 100 des dimensions de l'ion Zr^{4+} .

Nous pouvons donc déduire de nos expériences les règles suivantes pour la stabilisation de la zircon cubique :

1° Les oxydes de formule générale MO_n ($n < 2$) ($0,4 \text{ kX} < r_M < 1,1 \text{ kX}$) forment avec la zircon des solutions solides cubiques présentant des lacunes dans le réseau des anions.

2° Le diagramme d'équilibre de ces solutions solides présente un point eutectoïde.

3° La solution solide formée est très stable si l'électronégativité du cation de l'oxyde d'addition est faible.

CHAPITRE V

Étude de quelques systèmes formés par la zircon avec des oxydes de métaux tétravalents.

La zircon forme avec les autres oxydes un faible nombre de composés. Au cours des chapitres précédents nous avons signalé l'existence des composés de type pérovskite formés par la zircon avec les oxydes de métaux bivalents de rayon ionique élevé (CaZrO_3 , SrZrO_3 , PbZrO_3) et des composés de type pyrochlore formés par la zircon avec certains oxydes de terres rares ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$).

La possibilité de formation de composés entre la zircon et les oxydes de métaux tétravalents MO_2 dépend avant tout du rayon ionique du métal de l'oxyde d'addition. Si le rayon ionique $r_{M^{4+}}$ est élevé ($r_{M^{4+}} > r_{\text{Zr}^{4+}}$), il n'existe pas de composé dans le système $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$. C'est le cas des systèmes $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{ThO}_2$.

Si au contraire, le rayon ionique de l'oxyde d'addition est faible ($r_{M^{4+}} < r_{\text{Zr}^{4+}}$, $M = \text{Si, Ge, Ti, Sn}$), il apparaît dans le système un composé $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$.

Le composé de ce type le mieux connu est le zircon ZrSiO_4 qui présente un certain intérêt comme matériau réfractaire.

Nous avons étudié les systèmes $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ (27). Nos expériences nous ont permis, d'une part, de préciser les limites des phases dans certains diagrammes d'équilibre, par exemple $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, d'autre part, de montrer l'existence d'un composé métastable $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ (4). Elles nous ont également permis de mettre en évidence l'abaissement de la température de transformation monoclinique-quadratique de la zircon provoqué par la dissolution dans ce composé des bioxydes de germanium, de titane et d'étain.

A. Système zircon-rutile. — Le système zircon-rutile a fait l'objet de plusieurs études récentes (38) (39) (40) (41). On rencontre dans ce système un composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ et les oxydes de départ présentent une certaine solubilité mutuelle. Nous nous proposons de déterminer les limites des phases entre 800° et $1\,300^\circ$ et de préciser quelques propriétés du composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$.

La cristallisation de nos échantillons préparés par la méthode de

TABLEAU IV

Phases obtenues après chauffage.

o/o mol. TiO_2	3 minutes à 650°	4 heures à $1\,200^\circ$	Une semaine à $1\,000^\circ$	Deux semaines à 800°
0	Q	M	M	M
10	Q	M	M	M
15	Q	M	M	M
20	Q	M + C	M + C	M + C
40	Q + C	M + C	M + C	M + C
45	C	M + C	M + C	M + C
48	C	C	C	C
50	C	C	C	C
55	C	C	C	C
60	C	C + T	C + T	C + T
80	C + A	C + T	C + T	C + T
86	A	C + T	C + T	C + T
94	A	T	T	C + T
97	A	T	T	T
100	A	T	T	T

M = Phase monoclinique.
 Q = Phase quadratique.
 T = Rutile.
 A = Anatase.
 C = Composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$.

coprécipitation est assurée par un chauffage de 3 minutes à 650° . Puis les échantillons subissent les traitements thermiques suivants :

- 4 heures à $1\,200^\circ$;
- une semaine à $1\,000^\circ$;
- deux semaines à 800° .

Chaque chauffage est suivi d'une trempe à l'air. Nous avons vérifié que la trempe à l'eau conduisait aux mêmes résultats. Le tableau IV indique la nature des phases révélées par l'étude aux rayons X.

a) Phases obtenues par cristallisation à 650° du coprécipité amorphe.

— L'examen aux rayons X révèle l'existence de trois phases :

- la zircon quadratique ;
- le composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$;
- l'anatase.

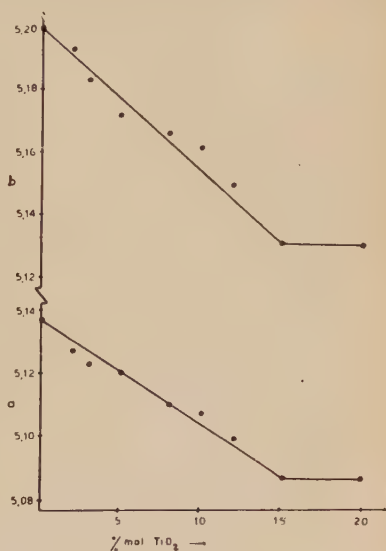
L'influence de la dissolution de l'oxyde de titane sur le réseau cristallin de la zircon quadratique a été décrite au chapitre II. La limite de solubilité est de 20 p. 100 mol. TiO_2 environ. Une détermination précise n'est pas possible car les raies les plus fortes du composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ sont confondues avec celles de la zircon quadratique. L'anatase dissout environ 20 p. 100 de zircon. Les paramètres de la maille quadratique augmentent légèrement.

La zircon quadratique et l'anatase sont des formes métastables qui par chauffage à $1\,000^{\circ}$ pendant 7 heures, se transforment en zircon monoclinique et rutil.

b) Solubilité mutuelle des oxydes entre 800° et $1\,300^{\circ}$. — Les échantillons contenant de 0 à 15 p. 100 mol. TiO_2 trempés depuis $1\,200^{\circ}$ sont constitués uniquement de zircon monoclinique. La figure 12 indique

Fig. 12.

Variations des paramètres a et b des solutions solides monocliniques $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ en fonction de la teneur en rutil.



les variations des paramètres a et b de la zircon provoquées par la dissolution de l'oxyde de titane. Le paramètre c varie très peu. Les paramètres-limites sont :

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
ZrO ₂ pur	5,137	5,200	5,304	80°48'
ZrO ₂ + 15 o/o TiO ₂	5,086	5,130	5,299	81°2'

Il est vraisemblable que la solubilité de 15 p. 100 mol. TiO₂ ne représente pas la solubilité réelle du rutile dans la zirconite monoclinique car à 1 200° la forme stable de la zirconite est la forme quadratique. Si la vitesse de décomposition de la solution solide quadratique est faible on peut envisager la formation d'une solution solide monoclinique saturée en oxyde de titane. Duwez et ses collaborateurs (39) ont déterminé les températures de transformation quadratique-monoclinique de la zirconite en fonction de la teneur en oxyde de titane :

p. 100 mol. TiO ₂	5	8	10	12	15
Températures	1 020	950	890	830	730

Nous avons chauffé pendant deux semaines nos échantillons à des températures inférieures de 20° aux températures de transformation correspondant à une teneur donnée en rutile. On se trouve dans ces conditions dans le domaine de la phase monoclinique. Nous n'avons constaté aucune variation mesurable des paramètres cristallins par rapport à ceux des produits trempés depuis 1 200°. Nous pensons donc

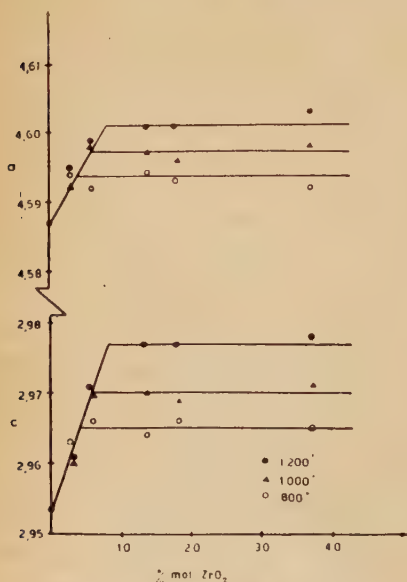


Fig. 13.

Variations des paramètres *a* et *c* des solutions solides TiO₂ — ZrO₂ en fonction de la teneur en zirconite à différentes températures.

que la solubilité du rutile varie très peu avec la température et que la zircon monoclinique peut dissoudre 15 p. 100 mol. TiO_2 environ à 730° .

Au contraire, la solubilité de la zircon dans le rutile augmente en fonction de la température :

4 p. 100 moles ZrO_2 à	800°
6 » » »	$1\ 000^\circ$
8 » » »	$1\ 200^\circ$

Le remplacement des ions Ti^{4+} par des ions Zr^{4+} provoque une dilatation de la maille ($r\text{Ti}^{4+} = 0,68\ \text{kX}$; $r\text{Zr}^{4+} = 0,79\ \text{kX}$). Les paramètres augmentent depuis : $a = 4,587\ \text{kX}$; $c = 2,953\ \text{kX}$ (rutile pur) jusqu'à $a = 4,601\ \text{kX}$; $c = 2,977\ \text{kX}$ ($\text{TiO}_2 + 8\ \text{p. 100}\ \text{ZrO}_2$) soit une augmentation de 0,3 p. 100 environ pour a et 0,8 p. 100 environ pour c (fig. 13). Nos résultats confirment les valeurs des solubilités indiquées par Duwez et ses collaborateurs (39).

c) Le composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$. -- Le diagramme de Debye-Scherrer du composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ peut être interprété d'une manière satisfaisante en admettant une symétrie orthorhombique. Les paramètres mesurés sur nos échantillons trempés depuis $1\ 250^\circ$ sont en bon accord avec les paramètres mesurés par d'autres auteurs :

	a	b	c (en kX)
Wallaeys et Chaudron (38) . .	4,799	5,020	5,472
	4,879	5,024	5,444
Coughanour et coll. (40) . . .	4,802	5,034	5,483
			forme de haute température
Coughanour et coll. (40) . . .	4,806	5,032	5,447
			forme de basse température

La solubilité des oxydes de titane et de zirconium dans le composé est très faible : on peut estimer une solubilité à $1\ 200^\circ$ de 4 à 5 p. 100 moles TiO_2 et de 2 à 3 p. 100 moles ZrO_2 . On n'observe aucune variation des paramètres cristallins des produits trempés depuis $1\ 450^\circ$ et $1\ 000^\circ$ par rapport aux paramètres des produits trempés depuis $1\ 200^\circ$. Les paramètres-limites sont :

ZrO_2 — 45 p. 100 mol. TiO_2	$a = 4,813\ \text{kX}$	$b = 5,027\ \text{kX}$	$c = 5,468\ \text{kX}$
ZrO_2 — 55 p. 100 mol. TiO_2	$a = 4,770\ \text{kX}$	$b = 5,010\ \text{kX}$	$c = 5,478\ \text{kX}$

Le composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ semble se décomposer à sa température de fusion. Après fusion à $1\ 800^\circ$, refroidissement en 10 minutes jusqu'à $1\ 200^\circ$ et trempe depuis $1\ 200^\circ$, on observe sur le diagramme de Debye-Scherrer du produit obtenu les raies des oxydes ZrO_2 et TiO_2 à côté des raies du composé.

Par chauffage dans l'hydrogène à $1\ 300^\circ$ pendant 3 heures le composé

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ se décompose totalement. Sa couleur évolue du blanc au bleu noir. Cette décomposition donne naissance à une solution solide monoclinique contenant environ 15 p. 100 mol. TiO_2 . Les raies du rutile sont très floues et à peine visibles sur le diagramme de rayons X. On n'observe pas la formation d'oxydes inférieurs Ti_3O_5 ou Ti_2O_3 . La perte de poids correspond à une réduction de TiO_2 en $\text{TiO}_{1,83}$ en admettant que la zirconne ne subit pas de réduction.

Par chauffage sous vide (10^{-4} mm Hg) à $1\,000^\circ$ pendant 5 heures, le composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ est légèrement réduit. Sa couleur devient violette et sa structure orthorhombique reste stable. Les paramètres a et c subissent, cependant, une forte variation :

	a	b	c
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ pur . .	4,779	5,020	5,472 kX
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ réduit . .	4,691	5,021	5,435 kX

Cette expérience montre que le composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$, dont la structure exacte est inconnue, peut présenter un certain nombre de défauts dans le réseau des ions oxygène. Cette observation peut être rapprochée de celle de Roth (41) qui signale l'existence du composé $6 \text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ auquel il attribue la formule $\text{Zr}_4(\text{Nb}_2\text{Zr}_2)\text{O}_{16}\text{O}$. Ce composé aurait la même structure que $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$. Cette structure est donc susceptible de présenter une certaine stabilité soit avec un excès soit avec un défaut d'anions.

Coughanour et ses collaborateurs avaient noté une variation du paramètre c des produits trempés depuis des températures supérieures à $1\,200^\circ$ par rapport au paramètre c du produit refroidi lentement depuis 800° (40). Ils ont supposé que ce phénomène était dû à l'existence d'une transformation allotropique. Nous n'avons pas noté la variation de paramètre indiquée et nous avons essayé de mettre en évidence la transformation par une étude dilatométrique. En effet, d'après les résultats de Coughanour, la variation de volume à la transformation serait de 0,6 p. 100 environ, soit une dilatation linéaire de 0,2 p. 100. Or, en utilisant un dilatomètre de grande sensibilité nous n'avons pu déceler aucune anomalie de la courbe jusqu'à $1\,300^\circ$. Dans ces conditions expérimentales une variation de longueur de 0,1 p. 100 aurait été révélée. Nous pensons donc que le composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ ne subit pas de transformation allotropique entre $1\,300^\circ$ et la température ordinaire. Le coefficient de dilatation moyen entre 20° et 900° est égal à $7,6 \cdot 10^{-6}$.

B. Système zirconne-cassitérite. — Nous avons étudié par les diagrammes de rayons X et la dilatométrie le système $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ (4) qui n'avait fait jusqu'à ce jour l'objet d'aucune étude. Des échantillons contenant de 0 à 100 p. 100 moles SnO_2 sont préparés à l'état amorphe par coprécipitation des oxydes hydratés à partir des solutions d'oxy-

chlorure de zirconium ZrOCl_2 , $8 \text{ H}_2\text{O}$ et de chlorure stanneux SnCl_2 , $2 \text{ H}_2\text{O}$. Après séchage, les gels obtenus cristallisent à une température voisine de 450° . Les produits sont ensuite chauffés à $1\,300^\circ$ pendant 8 heures puis à 800° pendant 70 heures. Nous avons vérifié qu'il ne se produit pas de vaporisation de la cassitérite jusqu'à $1\,300^\circ$; l'échantillon ne subit, en effet, aucune perte de poids après 8 heures de chauffage à cette température. Chaque traitement thermique est suivi d'une trempe à l'air. Nous avons vérifié que la trempe à l'eau conduisait aux mêmes résultats.

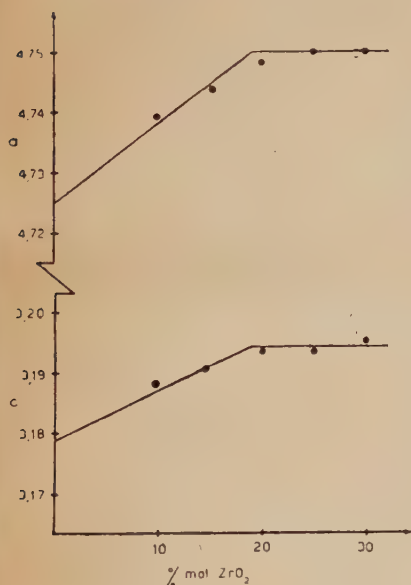


Fig. 14.

Variations des paramètres a et c des solutions solides $\text{SnO}_2 - \text{ZrO}_2$ en fonction de la teneur en zircon.

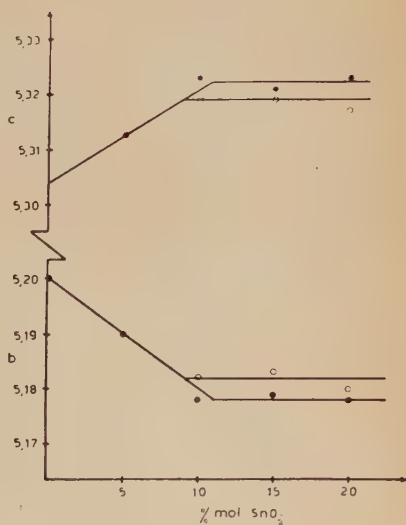


Fig. 15.

Fig. 14.

Fig. 15.

Variations des paramètres b et c des solutions solides monocliniques $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ en fonction de la teneur en cassitérite à 800° C (●) et $1\,300^\circ \text{ C}$ (○).

Le tableau V indique les phases révélées par l'étude aux rayons X. On constate qu'après les différents traitements thermiques, il n'existe que deux phases : la zirconé monoclinique et la cassitérite. Au contraire, dans les échantillons obtenus à une température très légèrement supérieure à la température de cristallisation, on observe, en outre, la présence d'un composé.

a) **Solubilité mutuelle des deux oxydes.** — La solubilité de la zirconé dans la cassitérite varie très peu avec la température. Elle est de 19 p. 100 moles ZrO_2 environ à 800° et $1\,300^\circ$ (fig. 14). Le remplacement des ions Sn^{4+} par des ions Zr^{4+} de plus grande dimension

$$(r\text{Sn}^{4+} = 0,71 \text{ kX}; r\text{Zr}^{4+} = 0,79 \text{ kX})$$

provoque une dilatation de la maille de la cassitérite. Les paramètres a et c augmentent depuis $a = 4,725 \text{ kX}$, $c = 3,179 \text{ kX}$ (SnO_2 pur) jusqu'à $a = 4,750 \text{ kX}$, $c = 3,195 \text{ kX}$ ($\text{SnO}_2 - 20 \text{ p. 100 moles ZrO}_2$).

La zirconé monoclinique peut dissoudre 9 p. 100 moles de cassitérite à 800° et 11 p. 100 moles à $1\,300^\circ$ (fig. 15). À cette dernière température, la forme stable de la zirconé est la forme quadratique et la valeur de 11 p. 100 moles ne représente donc pas la solubilité réelle de la cassitérite dans la zirconé monoclinique (voir l'étude du système zirconé-rutile). La dissolution de la cassitérite dans la zirconé monoclinique provoque une diminution du paramètre b et une augmentation du paramètre c , le paramètre a restant sensiblement constant. L'angle β augmente et se rapproche de 90° .

	a	b	c	β
ZrO_2 pure	5,137 kX	5,200 kX	5,304 kX	$80^\circ 48'$
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ p. 100 SnO}_2$. .	5,140 kX	5,178 kX	5,323 kX	$81^\circ 9'$

TABLEAU V

Phases obtenues après chauffage.

o/o mol. SnO_2	5 minutes à 650°	8 heures à $1\,300^\circ$	70 heures à 800°
0	Q	M	M
5	Q	M	M
10	Q	M	M + S
15	Q	M + S	M + S
20	Q	M + S	M + S
30	Q + C	M + S	M + S
40	Q + C	M + S	M + S
50	C	M + S	M + S
60	C + S	M + S	M + S
70	S	M + S	M + S
75	S	M + S	M + S
80	S	S	S

M = Phase monoclinique.
 Q = Phase quadratique.
 S = Cassitérite.
 C = Composé $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$.

La dissolution de la cassitérite dans la zircon provoque un abaissement de la température de transformation quadratique-monoclinique depuis 1 100° (chauffage), 970° (refroidissement), pour la zircon pure, jusqu'à 1 000° (chauffage), 820° (refroidissement) pour un échantillon contenant 15 p. 100 moles SnO_2 .

L'amplitude de la contraction qui accompagne la transformation monoclinique-quadratique de la zircon est maximum pour les échantillons contenant 5 p. 100 mol. environ de cassitérite. Elle diminue ensuite rapidement et, pour un échantillon contenant 15 p. 100 moles SnO_2 , elle est inférieure à celle de la zircon pure.

Le diagramme d'équilibre $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$ est donc très simple. Les seules phases présentes sont les deux solutions solides primaires.

b) **Le composé $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$.** — Par chauffage du coprécipité des oxydes amorphes, nous avons mis en évidence la formation d'une nouvelle phase qui apparaît dans les produits contenant de 30 à 60 p. 100 moles SnO_2 et qui se forme seule dans l'échantillon correspondant à un mélange équimoléculaire des deux oxydes. Sa formule doit donc être voisine de $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$. Son diagramme de rayons X est tout à fait analogue à celui du composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ et peut être interprété en admettant une symétrie orthorhombique. Le volume de la maille est supérieur au volume de la maille du composé $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$, le rayon ionique de Sn^{4+} (0,71 kX) étant supérieur à celui de Ti^{4+} (0,68 kX). Les paramètres des deux composés sont les suivants :

	$\frac{a}{\text{Å}}$	$\frac{b}{\text{Å}}$	$\frac{c}{\text{Å}}$
$\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$. . .	4,87	5,19	5,65 kX
$\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$. . .	4,82	5,02	5,44 kX

Le composé $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$ est métastable : il est détruit par chauffage à 1 100° et donne naissance aux deux oxydes ZrO_2 et SnO_2 . Il est impossible de le régénérer par des chauffages ultérieurs à 650° et 800°. D'autre part, nous n'avons jamais pu le préparer par chauffage d'un mélange équimoléculaire des oxydes cristallins.

Le composé $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$ possède donc une propriété curieuse : sa préparation à partir des oxydes cristallisés semble impossible, mais il peut être obtenu à partir d'un mélange des oxydes amorphes. C'est, à notre connaissance, le seul composé entre oxydes possédant cette propriété.

C. **Système zircon-oxyde de germanium.** — Le système $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$ n'a fait jusqu'à ce jour l'objet d'aucune étude. Durif et Bertaut (42) ont déterminé la structure cristalline du composé ZrGeO_4 obtenu par chauffage d'un mélange équimoléculaire des deux oxydes pulvérulents. La structure de ce composé n'appartient ni

au type zircon ZrSiO_4 ni au type ZrTiO_4 . Elle est du type scheelite CaWO_4 . La distance $\text{Ge} - \text{O}$ dans le composé est la même que dans la forme rutile de l'oxyde de germanium.

Nous avons étudié par les diagrammes de rayons X et la dilatométrie les différentes phases du système et les solubilités mutuelles des deux oxydes à $1\,200^\circ$, $1\,000^\circ$ et 800° . A $1\,200^\circ$ la vaporisation de l'oxyde de germanium est très faible mais elle devient notable à $1\,250^\circ$: c'est pourquoi nous n'avons pas étudié le système $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$ à des températures supérieures à $1\,200^\circ$; les échantillons sont préparés par deux méthodes :

1° par chauffage des oxydes cristallisés en poudre ;

2° par précipitation à l'état amorphe à partir d'une solution aqueuse d'oxyde de germanium et de nitrate de zirconium obtenu à partir de l'oxychlorure. L'emploi de l'oxychlorure lui-même pour la coprécipitation doit être évité par suite de la vaporisation possible du tétrachlorure de germanium qui se forme en présence du chlorure d'ammonium adsorbé. L'oxyde de germanium est adsorbé quantitativement par le précipité de zircon hydraté, et nous avons vérifié après chaque précipitation son absence dans le filtrat.

a) **Étude du diagramme d'équilibre entre ZrGeO_4 et GeO_2 .** — Dans les mélanges contenant plus de 50 moles p. 100 GeO_2 , l'oxyde de germanium fond à $1\,150^\circ$ et se solidifie par trempe en conservant l'état vitreux. Le diagramme de rayons X des produits obtenus ne présente donc que les interférences du composé ZrGeO_4 . Mais par chauffage à $1\,000^\circ$, l'oxyde de germanium vitreux cristallise sous sa forme quartz. Il n'existe donc dans le diagramme d'équilibre aucune phase entre le composé ZrGeO_4 et l'oxyde de germanium. Pour des teneurs en oxyde de germanium supérieures à 50 moles p. 100, le système $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$ est tout à fait analogue au système $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

L'oxyde de germanium sous sa forme quartz ne dissout pas de zircon. De même le composé ZrGeO_4 ne dissout pas l'oxyde de germanium. La courbe d'analyse dilatométrique de ce composé ne présente aucune anomalie entre 20° et $1\,300^\circ$.

b) **Étude du diagramme d'équilibre entre ZrO_2 et ZrGeO_4 .** — Les produits obtenus après cristallisation du coprécipité des oxydes amorphes sont constitués d'une seule phase quadratique du type zircon quadratique. Le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille augmente notablement lorsque la teneur en oxyde de germanium augmente :

GeO_2 . . .	0	3 p. 100	5 p. 100	10 p. 100
$\frac{c}{a}$. . .	1,016	1,019	1,021	1,023

Ce résultat confirme les règles que nous avons établies pour l'évolution du réseau des solutions solides quadratiques de la zirconé suivant la nature de l'élément d'addition. Le rapport $\frac{r_{\text{Ge}}}{n}$ dans l'oxyde de germanium étant inférieur au rapport $\frac{r_{\text{Zr}}}{n}$ dans la zirconé, le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille de la zirconé quadratique est augmenté par la dissolution de l'oxyde de germanium. Les valeurs du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille des solutions solides $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$ sont nettement supérieures à toutes les valeurs de $\frac{c}{a}$ déterminées pour les autres solutions quadratiques de la zirconé.

La température de transformation monoclinique-quadratique de la zirconé est notablement abaissée par dissolution de faibles quantités d'oxyde de germanium. La transformation est supprimée dans les échantillons contenant plus de 10 p. 100 moles GeO_2 . L'oxyde de germanium stabilise donc la forme quadratique de la zirconé en abaissant très fortement la température de transformation monoclinique-quadratique.

GeO_2 o/o	Température de transformation	
	Chauffage	Refroidissement
0	1 100°	970°
3	750°-900°	550°-600°
5	350°-550°	200°-250°
10	Pas de transformation	

La solubilité de l'oxyde de germanium dans la zirconé monoclinique est très faible (vraisemblablement inférieure à 3 p. 100 mol.). On n'observe, en effet, aucune variation des paramètres cristallins de la zirconé.

Après chauffage prolongé à 850° des produits contenant plus de 10 p. 100 mol. GeO_2 , on observe sur le diagramme des rayons X l'apparition de nouvelles raies. Le diagramme peut alors être interprété comme celui d'une phase de type scheelite (ZrGeO_4) dont les paramètres varient régulièrement lorsque la teneur en oxyde de germanium augmente. Il semble donc qu'il existe une solubilité très importante de la zirconé dans le composé ZrGeO_4 .

En conclusion, les systèmes $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$ ($r_{\text{M}^{4+}} < r_{\text{Zr}^{4+}}$) ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) présentent un certain nombre de caractéristiques communes :

1° Il existe dans tous ces systèmes un composé ZrMO_4 . Le composé ZrSnO_4 est métastable.

Les structures de ces composés appartiennent à des types différents suivant le rayon ionique du métal M :

ZrSiO_4	type zircon	$r\text{Si}^{4+} = 0,42$
ZrGeO_4	type scheelite	$r\text{Ge}^{4+} = 0,53$
ZrTiO_4	type ZrTiO_4	$r\text{Ti}^{4+} = 0,68$
ZrSnO_4	type ZrTiO_4	$r\text{Sn}^{4+} = 0,71$

2° La température de transformation monoclinique-quadratique de la zirconne est fortement abaissée par dissolution de l'oxyde MO_2 .

CONCLUSIONS

1° Nous avons mis au point une méthode de préparation de composés et de solutions solides réfractaires par coprécipitation à l'état amorphe. Ce procédé a été appliqué dans notre travail à l'étude des systèmes formés par la zirconne avec les autres oxydes. Mais son domaine d'application paraît extrêmement vaste. Cette méthode présente deux avantages principaux : d'une part elle permet d'accroître notablement la vitesse de formation des composés et des solutions solides réfractaires ; d'autre part, elle permet de préparer des phases métastables à la température ordinaire et d'obtenir ainsi d'importants renseignements sur l'état d'un système à haute température.

2° Nous avons étudié les modifications de la structure de la zirconne quadratique provoquées par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers. Suivant la nature de l'oxyde d'addition, la maille cristalline évolue soit vers une famille plus déformée (le rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille quadratique augmente), soit vers une maille cubique (type fluorine). Les oxydes de cette deuxième catégorie sont des oxydes de métaux bivalents ou trivalents qui peuvent donc former avec la zirconne des solutions solides cubiques.

3° Ces solutions solides cubiques à base de zirconne sont des phases stables à haute température. Elles se décomposent à température moyenne suivant une réaction de type eutectoïde : les produits de la décomposition apparaissent au microscope sous forme de lamelles alternées, structure qui rappelle tout à fait celle de la perlite des aciers. La stabilité de la solution solide est déterminée essentiellement par la température eutectoïde : elle est d'autant plus grande que la température eutectoïde est plus basse. Parmi les oxydes que nous avons étudiés, la chaux, l'oxyde de manganèse et la magnésie sont ceux qui forment avec la zirconne les phases les plus stables. Ces solutions solides cubiques

constituent les zircons stabilisés d'intérêt pratique. Nous avons précisé la forme de leur domaine d'homogénéité et déterminé en particulier la température eutectoïde.

4° A la suite de ces expériences nous avons pu envisager une interprétation du mécanisme de la stabilisation de la zircon. Un oxyde sera susceptible de former avec la zircon une solution solide cubique si sa dissolution dans la zircon augmente le volume disponible pour les anions dans la structure. Les oxydes stabilisants sont donc des oxydes de métaux bivalents ou trivalents dont la dissolution dans la zircon provoque la formation de lacunes dans le réseau des anions. L'électro-négativité du cation de l'oxyde d'addition joue un rôle important : les oxydes de métaux fortement électropositifs (chaux, magnésie, oxyde de manganèse) sont les meilleurs stabilisants de la zircon cubique.

5° Avec les oxydes de métaux tétravalents la zircon forme un certain nombre de composés dont nous avons précisé quelques propriétés. En particulier, nous avons mis en évidence dans le système zircon-cassitérite le composé métastable $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ qu'il est impossible de préparer à partir des oxydes cristallisés. D'autre part, nous avons montré que la dissolution dans la zircon des bioxydes de titane, d'étain et de germanium abaissait notablement la température de transformation quadratique-monoclinique de la zircon.

En résumé, nous avons pu, grâce à la mise au point d'une méthode de préparation simple et rigoureuse, apporter une contribution à l'étude de différents systèmes formés par la zircon avec les autres oxydes. Nous avons, en particulier, déterminé les propriétés et les conditions de formation des zircons stabilisés qui sont des matériaux réfractaires importants.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry/Seine).

BIBLIOGRAPHIE

1. A. DIETZEL et H. TOBER. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1953, **30**, 47-61, 71-82.
2. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 431.
3. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *XVI^e Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 647.
4. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 83.
5. VAN ARKEL. — *Physica*, 1924, **4**, 286.
6. O. RUFF et F. EBERT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1929, **180**, 19.
7. F. TROMBE, M. FOEX et J. WYART. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 172.
8. J. STÖCKER, R. COLLONGUES et M. MOSER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1698.
9. R. COLLONGUES, J. STÖCKER et M. MOSER. — *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1957, p. 23.

10. K. YARDLEY. — *Min. Mag.*, 1926, **21**, 168.
11. G. L. CLARK et D. H. REYNOLDS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 711.
12. A. CHARLESBY. — *Acta Met.*, 1953, **1**, 340.
13. M. WITTELS et F. SHERRILL. — *J. Appl. Physics*, 1956, **27**, 643.
14. M. V. STACKELBERG et E. ROTTENBACH. — *Z. Krist.*, 1940, **102**, 173 et 202.
15. W. M. COHN et S. TOLKSDORF. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, B **8**, 331.
16. P. DUWEZ et F. ODELL. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, **33**, 274.
17. W. A. FISCHER et A. HOFFMANN. — *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1957, **23**, 739.
18. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 695.
19. J. STÖCKER, R. COLLONGUES et M. MOSER. — *Silicates industriels*, 1958, **23**, 67.
20. R. COLLONGUES et J. STÖCKER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3641.
21. J. GREEN. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1953, **64**, 1001.
22. I. NARAY-SZABO. — *Muegyetemi Közlemenyek*, 1947, **1**, 30.
23. P. DUWEZ, F. ODELL et F. H. BROWN. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1952, **35**, 107.
24. C. HERMANN, O. LOHRMANN et H. PHILIPP. — *Strukturber.*, 1937, **2**, 58.
25. R. S. ROTH. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1956, **56**, 17.
26. J. CASEY, L. KATZ et W. ORR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2187.
27. J. STÖCKER, M. MOSER et R. COLLONGUES. — *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1957, p. 39.
28. F. EBERT et E. COHN. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1933, **213**, 321.
29. F. TROMBE et M. FOEX. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1783.
30. L. PAULING. — *The nature of the chemical bond*, Oxford University Press, London, 2^e édition, 1948.
31. W. GORDY et J. THOMAS. — *J. Chem. Physics*, 1956, **24**, 439.
32. W. A. LAMBERTSON et M. H. MUELLER. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1953, **36**, 365.
33. P. DUWEZ et E. LOH. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1957, **40**, 321.
34. F. HUND. — *Z. Physik Chem. Abt.*, 1953, A **199**, 142.
35. F. HUND. — *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 363.
36. C. SCHUSTERIUS et N. PADUROW. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1953, **30**, 235.
37. A. AVGUSTINIK et N. ANTSELEWICH. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1953, **27**, 973; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 15 c.
38. R. WALLAEYS et G. CHAUDRON. — *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1954.
39. F. H. BROWN et P. DUWEZ. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, **37**, 129.
40. L. W. COUGHANOUR, R. S. ROTH et V. A. DE PROSSE. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1954, **52**, 37.
41. R. S. ROTH et L. W. COUGHANOUR. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, **55**, 209.
42. F. BERTAUT et A. DURIF. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 2173.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 5

	Pages
Titre de volume	I
Xavier TARRAGO. — Effets chimiques des rayons γ sur les solutions aqueuses de quelques composés de l'azote.	5
Jacques PRIGENT. — Préparations, propriétés et étude spectrale des bromures et oxybromures d'uranium	65
Hélène MONDANGE-DUFY. — Étude sur la stabilité de l'aragonite et sur le mécanisme de la transformation aragonite-calcite.	107
Renée CLAUDE. — Préparation et propriétés des sélénito-uranates.	165
Michel CAPESTAN. — Étude sur la thermolyse de divers amidosulfonates métalliques	207
Jacqueline COURTOT-COUPÉZ. — Propriétés électrochimiques du système oxydo-réducteur H_2/H^+ . Application à quelques dosages et à l'hydrogénation catalytique	235
Georges GUIOCHON. — La décomposition thermique du nitrate d'ammonium pur. Actions catalytiques de divers composés minéraux.	295
Max ROBBA. — Contribution à l'étude de quelques dérivés des diazines	351
Jean-Claude COLLÉTER. — Détermination de la formule et de la constante de stabilité des complexes. Étude et applications d'une méthode spectrophotométrique nouvelle	415
Jean-Philippe PIED. — Préparation et propriétés physiques de divers polyamides	469
Lucien GOUIN. — Action des magnésiens de l'acétylène sur les dérivés mono- et dihalogénés du tétrahydropyranne et du tétrahydrofurane	529
Jean-Pierre VINCENT. — Contribution à l'étude des chloro-, bromo- et iodophosphates de calcium	579
Micheline CHARPENTIER. — Étude de l'effet stérique créé par le radical cyclohexyl-1 cyclohexyle.	601
François GAULT. — Contribution à l'étude de l'hydrogénolyse des carbures cyclopentaniques	645
Anne-Marie KOULKES-PUJO. — Contribution à l'étude de la formation et de la décomposition de l'eau oxygénée par les rayons γ de ^{50}Co et α de ^{210}Po	707

	Pages
M ^{lle} HAM POKSOON. — Contribution à l'étude des polymères des lactames (D et L) de l'acide ϵ -amino- β -isopropylheptanoïque obtenus en partant du limonène et de la carvone	765
Nicole PLATZER-RIDEAU. — Quelques propriétés des carbones graphitables et non graphitables	805
Martin OLOMUCKI. — Contribution à l'étude des amines et amino-acides acétyléniques	845
Christiane CABANNES-OTT. — Sur la constitution de quelques oxydes métalliques hydratés (Thermo-gravimétrie et Spectrographie infrarouge)	905
Nedumparambil A. ABRAHAM. — Stéréochimie des transpositions bornylique et fenchylique dans la série du pinène	961
M ^{lle} Claude ROCCHICCIOLI. — Étude par spectrographie d'absorption infrarouge de composés minéraux renfermant le groupement NO_2	999
M ^{me} Micheline VILTANGE. — Sur quelques réactions entre le peroxyde de sodium et différents oxydes à l'état solide	1037
Charles CHALÉROUX. — Contribution à l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur certains oxydes métalliques.	1069
M. GUINOT. — Préparation et polycondensation d'acides aminés analogues à des dipeptides obtenus à partir d'acide amino-11 undécanoïque et de glycine ou sarcosine	1105
Jean JOLIVET. — Contribution à l'étude de l'anhydride endoxo-3,6 Δ_1 tétrahydrophtalique	1165
Jean GAITTET. — Contribution à l'analyse systématique par irradiation dans les neutrons de l'aluminium et du fer de très haute pureté	1219
Henriette RIVIÈRE. — Désaminométhylation des β -aminocétones. Réversibilité de la réaction de Mannich	1273
Pierre LARUELLE. — Contribution à l'étude des propriétés physiques de l'oxyde mercurique	1315
M ^{me} Nadeza ANDRIC. — Action catalytique des échangeurs d'anions et de cations sur la formation des dérivés homocycliques et hétérocycliques	1373
Micheline BROUST-BOURNAZEL. — Emploi de la dipropynylcétone pour la caractérisation des acides aminés	1409
H. J. STÖCKER. — Contribution à l'étude des propriétés des solutions solides réfractaires à base de zircone et de stabilisation de la zircone cubique	1459

DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.



3 8198 303 253 270

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

